

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

le Grade de DOCTEUR ès-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Michel PÂRIS

Ingénieur ESCIL

Licencié ès-Sciences Physiques

Chef de Travaux à la Faculté des Sciences

PREMIÈRE THÈSE

**Etude des chélates du vanadyle, du titane (III)
et du fer (III) :
les picolates et les sulfosalicylates**

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

**Soutenues le 31 Mai 1963
devant la Commission d'Examen**

MM. R. PÂRIS

Président

J. COLONGE

J.-C. MERLIN

G. CHARLOT

} Examineurs

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

le Grade de DOCTEUR ès-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Michel PÂRIS

Ingénieur E S C I L

Licencié ès-Sciences Physiques

Chef de Travaux à la Faculté des Sciences

PREMIÈRE THÈSE

**Etude des chélates du vanadyle, du titane (III)
et du fer (III) :
les picolates et les sulfosalicylates**

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

**Soutenues le 31 Mai 1963
devant la Commission d'Examen**

MM. R. PÂRIS

Président

J. COLONGE

J.-C. MERLIN

G. CHARLOT

} Examineurs



UNIVERSITE DE LYON.

FACULTE DES SCIENCES.

Doyens Honoraires.

MM. LONGCHAMBON, DOUIN, MOUSSA, GAUTHIER Henri.

Professeurs Honoraires.

MM. LOCQUIN, de LARAMBERGUE, SOLLAUD, MENTZER,
MOUSSA, JAFFARD, DOUIN, Henri EYRAUD.

Doyen

M. BRACONNIER

Assesseur .

M. MESNARD

Professeurs .

MM. LONGCHAMBON	Minéralogie
DEJARDIN	Physique Générale
COURTY	Chimie-physique
PRETTRE	Chimie industrielle
KUHNER	Botanique
MALECOT	Mécanique rationnelle et appliquée
PÂRIS	Chimie minérale
AUMERAS	Chimie
COLONGE	Chimie organique
FLANDRIN	Géologie appliquée
JANIN	Physique expérimentale
BERNARD	Physique industrielle
DUFAY Jean	Astronomie
NIGON	Zoologie expérimentale
GAUTHIER Henri	Géologie générale
VIRET	Géologie générale
WAUTIER	Zoologie
CHOPIN	Chimie biologique
CUEILLERON	Chimie
BRACONNIER	Calcul Différentiel et Intégral
EYRAUD Charles	Chimie-Physique appliquée
SARAZIN	Physique Nucléaire
PERES	Physiologie
MESNARD	Electronique
GRANDMONTAGNE	Physique
BOIDIN	Microbiologie et Mycologie
BOUTILLIER	Minéralogie

MM. LAFOUCRIERE
DREUX
TEICHNER
PAVANS de CECCATTY
DUFAY Maurice
MERLIN
FRAISSE

Physique Nucléaire
Chimie organique
Chimie industrielle
Zoologie
Physique de l'Atmosphère
Chimie Analytique
Mathématiques

Professeurs sans Chaire.

MM. GAUME
PHILBERT
COHEN-ADAD
DEPRAZ
FERON
LAFORGUE
DAVID Louis
GAUTHIER Jean
LEGAY
UZAN
CHENEVOY
CHANEL
ASCH
GINET
MICHEL
MAURY
DUCET

Physique
Physique Nucléaire
Chimie
Physique Nucléaire
Mathématiques
Physique
Géologie générale
Chimie
Zoologie expérimentale S. P. C. N.
Physique S. P. C. N.
Géologie appliquée
Psychophysiologie
Physique
Zoologie
Minéralogie
Mathématiques
Biologie végétale

Maîtres de Conférences.

Mlle MAITROT
Mme ERICSON
MM. DEVIN
PONASSE
MARTEL
CHERY
LEFEBVRE
d'INCAN
PERNET
Mlle GAUTHERON
MM. BERGEON
MATHIEU
LUBET
ERBEIA
DESCOTES
PICARD
LEMOINE

Physique
Physique Générale
Géologie générale
Mathématiques
Mécanique
Physique
Mathématiques
Physique
Mathématiques
Chimie biologique
Physique C. S. U.
Mécanique des Fluides
Physiologie
Physique
Chimie organique
Mathématiques
Botanique

Maître de Conférences-Adjoint;

M. PIERRON Chimie

Conseiller administratif,

Secrétaire Principal honoraire

M. ROUX

M. BURNET.

à Maryse

à Jean-Christophe

à mes parents



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554212_0008

A MON MAITRE

MONSIEUR LE PROFESSEUR J.C. MERLIN.

INTRODUCTION.

On ne saurait, à l'heure actuelle, sous-estimer l'importance qu'a prise la Chimie des complexes et plus particulièrement celle des chélates. Citons-en pour preuve l'abondante littérature relative aux applications de ces derniers dans de nombreux domaines. En biologie et en médecine, la chélation permet aux divers cations de jouer un rôle déterminant dans de nombreux processus.

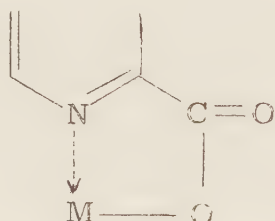
Signalons aussi les phénomènes de catalyse provoqués par de telles espèces chimiques dans lesquelles le métal complexé est responsable en grande partie de la réactivité du composé.

Enfin, en Chimie analytique, d'élégantes méthodes utilisent fréquemment la formation de composés chélatés pour caractériser ou doser différents ions.

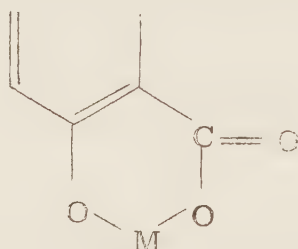
Or, si plusieurs milliers de publications nous renseignent aujourd'hui sur les propriétés de complexes ou de chélates extrêmement divers, tant par le cation complexé que par l'agent complexant lui-même, il est très curieux de constater que les cations b ipositifs jouissent d'une considération presque exclusive. Dans le cas des valences supérieures, les études ont surtout porté sur l'ion ferrique Fe^{III} , la stabilité de cette valence rendant évidemment très commode l'exécution des mesures. Par contre, la littérature demeure encore extrêmement restreinte quant aux cations tripositifs des autres métaux de transition à valences multiples. D'une façon générale d'ailleurs les valences inférieures de ces derniers n'ont été que très incomplètement étudiées, bien qu'elles présentent indiscutablement un intérêt à la fois théorique et pratique. Signalons par exemple, l'importance que revêtent aujourd'hui les valences inférieures du titane depuis l'apparition des catalyseurs ZIEGLER.

Les phénomènes d'hydrolyse et de polynucléation, intervenant au cours de la chélation des métaux trivalents, rendent singulièrement difficile l'application des méthodes classiques. Quelques publications apparaissent cependant aujourd'hui, qui commencent à jeter une certaine lumière sur ces phénomènes.

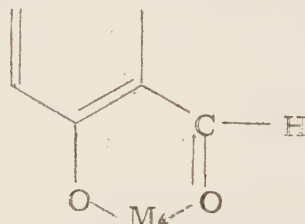
Pour notre part, nous avons choisi trois agents chélatants présentant des cycles différents : l'acide picolique, déjà utilisé dans notre laboratoire par G. THOMAS (142), présente le cycle suivant, à cinq chaînons :



L'acide 5-sulfosalicylique, très souvent utilisé, donne un cycle tout différent à six chaînons :



Enfin, l'aldéhyde sulfosalicylique conduisant à l'enchaînement :



Nous avons étudié la formation de chélates avec les ions titane Ti^{3+} et ferrique Fe^{3+} ainsi qu'avec les ions vanadyle VO^{2+} , et accessoirement titanyle TiO^{2+} . Ces deux derniers comportent un atome central de degré d'oxydation +4, mais se conduisent cependant comme des cations bipoitifs ; on peut considérer qu'ils assurent la transition entre les cations bipoitifs simples M^{2+} et les cations tripotifs M^{3+} .

Après avoir rappelé, dans un premier chapitre, le principe des méthodes utilisées, nous détaillerons, dans un deuxième chapitre, les conditions expérimentales et analytiques spéciales utilisées pour mener à bien une étude sur des valences inférieures sensibles à l'oxydation. Le troisième chapitre sera consacré à une étude de spectroscopie infra-rouge sur la structure de l'acide picolique, agent chélatant utilisé avec les ions vanadyle, titane III et fer III. Les chélates ainsi obtenus seront étudiés au cours du quatrième chapitre, tandis que le cinquième est réservé aux chélates de l'acide sulfosalicylique. Après le sixième chapitre, très bref, consacré au salicylaldéhydate titane III, nous résumerons au septième chapitre les conclusions obtenues au cours de cet ensemble.

Nous ne saurions exposer ce travail, effectué au Laboratoire de Chimie Minérale et Analytique de la Faculté des Sciences de LYON, sans dire à notre Maître, Monsieur le Professeur MERLIN notre respectueux attachement et notre profonde reconnaissance pour nous avoir dispensé tout au long de ces recherches conseils et critiques, nous faisant ainsi bénéficier de sa haute compétence.

Qu'il nous soit permis également d'exprimer à Monsieur le Professeur René FÂRIS toute notre admiration et nos sentiments de filiale gratitude pour l'intérêt constant qu'il a porté à notre travail.

Nos remerciements iront également à Monsieur le Professeur COLONGE, Directeur de l'Ecole Supérieure de Chimie Industrielle de LYON, qui a bien voulu accepter de faire partie de notre Jury, ainsi que Monsieur le Professeur CHARLOT de la Faculté des Sciences de Paris qui nous a fait le très grand honneur d'examiner notre travail.

Puissent enfin tous nos camarades de laboratoire trouver ici l'expression de notre amicale sympathie et tout particulièrement Mademoiselle Germaine THOMAS dont l'aide et les conseils nous ont été si précieux .

CHAPITRE I.

GENERALITES ET METHODES
UTILISEES.

I. 1. - RAPPELS SUR LA FORMATION DES CHELATES.

Notre travail sur l'étude de chélates en solution aqueuse demande une mise au point préalable des facteurs gouvernant les phénomènes de chélation.

Définition de la chélation.

On sait que les composés organiques des cations métalliques se présentent sous des aspects extrêmement variés, depuis les simples sels métalliques d'acide jusqu'aux composés "sandwich", en passant par les complexes. La nature des liaisons entre les molécules organiques et l'ion métallique est également très diverse.

Dans le présent travail, nous étudions plus spécialement la réaction d'un cation métallique en solution aqueuse avec une molécule organique ionisée dans ce milieu et présentant au voisinage du radical ionisé un atome d'oxygène ou d'azote donneur d'électrons. On obtient alors un complexe dans lequel l'ion métallique constitue le maillon d'un cycle dit de chélation (du grec $\chi\eta\lambda\eta$ = pince de crabe). La molécule organique est l'agent chélatant (ligand dans l'appellation anglo-saxonne) et le composé formé entre cette molécule et l'ion métallique s'appelle un complexe interne ou chélate.

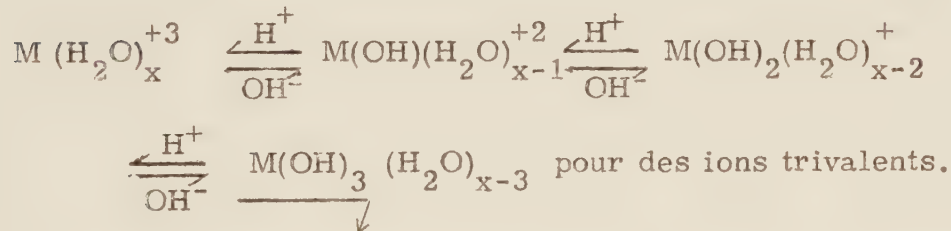
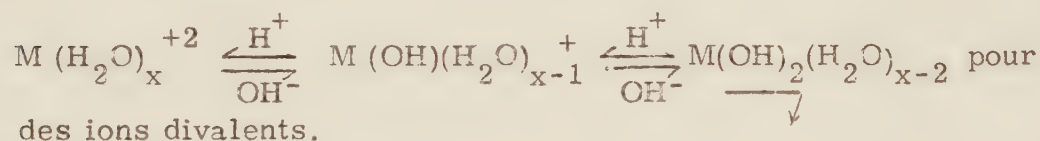
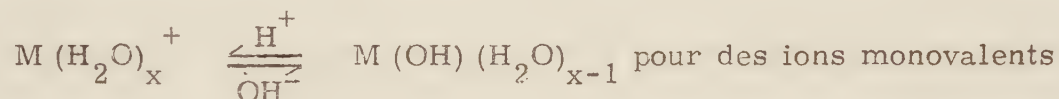
Hydrolyse des ions métalliques.

Rappelons tout d'abord qu'en solution aqueuse les ions métalliques sont fortement solvatés, c'est-à-dire que l'ion est plus ou moins fortement lié à un certain nombre de molécules d'eau orientées de telle façon que l'extrémité négative (l'atome d'oxygène) du dipole formé par la

molécule d'eau soit dirigée vers l'ion métallique positif. L'arrangement d'un tel édifice comprenant en général quatre ou six molécules d'eau peut être tétraédrique ou coplanaire dans le premier cas, et octaédrique dans le second cas ; mais ce sont là les représentations les plus simples, certains ions métalliques très basiques pouvant présenter des arrangements différents. En outre les angles et les distances de tels édifices varient considérablement d'un métal à l'autre.

Du fait de la charge positive des ions métalliques, les électrons des molécules d'eau environnantes sont déplacés vers le métal et l'ion hydrogène se sépare plus facilement des molécules d'eau de solvation que des molécules d'eau libres, la charge positive de l'ion métallique ayant tendance en outre à repousser les ions hydrogène de ces molécules d'eau liées ; on aura donc des ions métalliques faiblement ou très fortement acides. Par contre, les ions métalliques à caractère plus basique réagissent faiblement avec les molécules d'eau ; en conséquence ces ions (alcalins et alcalino-terreux) sont stables dans un grand domaine de pH et ne subissent pas l'hydrolyse, même en solution fortement alcaline.

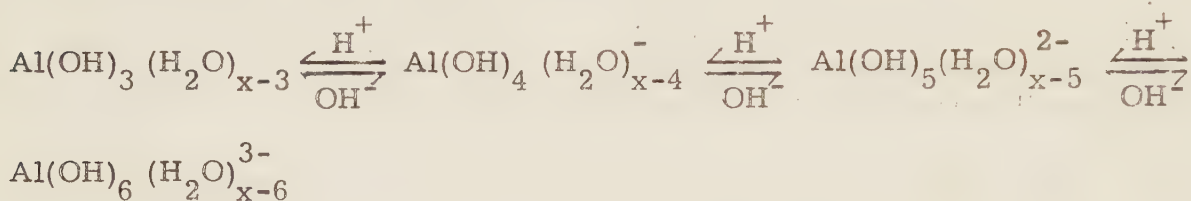
Le processus d'hydrolyse des ions métalliques peut donc être schématisé par les équilibres suivants :



Le déplacement de ces équilibres de la gauche vers la droite est favorisé par l'accroissement du pH. A la suite de l'apparition par étapes des ions hydrogène, la charge de l'ion métallique diminue et lorsqu'elle devient nulle, les forces ioniques repoussant ces ions disparaissent ; les molécules neutres alors formées, se polymérisent en un réseau infini à trois dimensions renfermant les ions métalliques, les ions hydroxyle, et les

molécules d'eau. C'est alors qu'apparaît le précipité d'oxyde hydraté ou d'hydroxyde.

Comme nous le verrons dans l'exposé des travaux effectués sur les ions métalliques étudiés, certaines de ces espèces hydroxylées peuvent avoir une existence réelle ; on peut alors considérer que les formes hydroxylées des ions métalliques représentent un type simple de complexe, l'ion hydroxyle jouant le rôle d'agent complexant, ce qui explique d'une part cette hydrolyse par étapes et d'autre part le caractère amphotère de nombreux hydroxydes. En effet, lorsque la concentration en ions hydroxyle augmente, certains ions métalliques (Zn et Al) tendent à satisfaire leur nombre de coordination maximum et fixent plus d'ions hydroxyle que n'en comporte leur hydroxyde normal insoluble et donnent des complexes hydroxylés solubles. Par exemple pour l'aluminium :



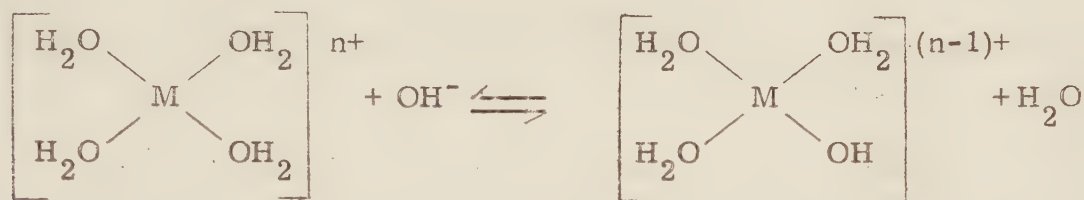
Une telle représentation de l'hydrolyse est évidemment très simplifiée car les équilibres proposés sont toujours compliqués par la combinaison de deux (ou plusieurs) ions complexes aquo-hydroxylés donnant lieu au phénomène d'olation. Dans ce type de réactions proposées d'abord par PFEIFFER (120) et par WERNER (154), les ions hydroxyle se comportent comme des ponts entre les ions métalliques pour donner des structures "polynucléaires". Ces phénomènes commencent seulement à retenir l'attention des chercheurs mais les auteurs ne sont pas toujours d'accord sur le degré de polynucléation pour les quelques métaux déjà examinés. C'est ainsi que SILLEN (132), dans une critique très circonstanciée des constantes de stabilité fournie par la littérature, stigmatise ce désaccord à propos de l'hydrolyse du bismuth ; pour le béryllium, on peut trouver les formules suivantes : $\text{Be}_2(\text{OH})_2^{2+}$, $\text{Be}_3(\text{OH})_3^{3+}$ et $\text{Be}_4(\text{OH})_4^{4+}$. SILLEN (133) lui-même donne $\text{Be}_6(\text{OH})_{12}^{6+}$.

Influence de la chélation sur l'hydrolyse des ions métalliques.

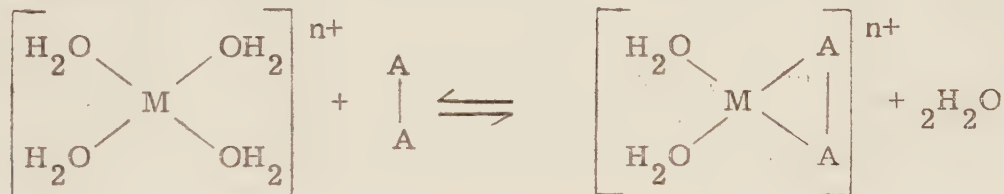
Comme nous l'avons montré, dans toute interaction entre un ion métallique et des molécules d'eau, des ions hydroxyle ou des molécules d'agent complexant (ou chélatant), les électrons sont toujours donnés au métal pour un groupement donneur. Dans certains cas la liaison est faible et l'influence électronique sur le métal est également faible. L'ion métallique est donc toujours considéré comme un accepteur se comportant

comme un acide de LEWIS tandis que le donneur sera la base correspondante. La liaison sera donc une liaison de coordination, les électrons assurant la liaison provenant de l'atome donneur.

De même que l'équilibre entre un ion métallique hydraté et un ion métallique hydroxylé peut être considéré comme le résultat du déplacement d'un groupement faiblement coordonnant (molécule d'eau) par un groupement à pouvoir de coordination supérieure (ion hydroxyle) selon le schéma :



de même, on peut considérer la formation d'un chélate à partir d'un ion métallique hydraté, comme le résultat du déplacement des molécules d'eau faiblement liées au profit de molécules d'agent chélatant, qui se comporte comme une base plus forte que l'eau. On peut écrire le schéma analogue suivant :



Le phénomène de chélation apparaît donc comme le résultat d'une compétition entre le pouvoir donneur de l'eau de solvation et celui de l'agent complexant, ou, pour des valeurs plus élevées du pH, entre le pouvoir donneur de l'ion hydroxyle et celui de l'agent chélatant.

De nombreux auteurs se sont attachés à caractériser pour un agent chélatant donné, l'aptitude d'un ion métallique à donner un chélate en déduisant de la valeur des constantes de stabilité une "échelle de stabilité". C'est ainsi que furent établies les échelles de CALVIN-MELCHIOR (26) avec l'acide 5-salicylaldéhyde sulfonique, de IRVING-WILLIAMS (69) avec l'acide quinaldique, de MALEY-MELLOR (96)(91) avec l'éthylène diamine, la 8-hydroxyquinoléine, le salicylaldéhyde et l'acétyl acétone et récemment celle de G. THOMAS (142) avec l'acide picolique.

D'autres auteurs ont étudié au contraire, pour un métal donné, l'aptitude à la chélation de différents agents chélatants d'après plusieurs critères : la dimension du cycle de chélation (128) qui ne peut dépasser 6 chaînons, le nombre de cycles de chélation et enfin la basicité de l'atome donneur. Citons à ce propos les travaux de CALVIN-WILSON (27) montrant une relation linéaire entre pK_a et $\log K$ pour les chélates du cuivre avec des dérivés de l'aldéhyde salicylique et de la β -dicétone.

MARTELL et CALVIN (98) relient de la même façon la tendance d'acides amino-polycarboxyliques à chélater le calcium.

Un tel ensemble de travaux nous amène finalement à distinguer, lorsqu'il s'agit de la chélation d'un ion métallique, les diverses possibilités suivantes :

a) - Métal complètement chélaté par le "ligand".

Le cas se présente avec des cations tels que Cu^{2+} , Ni^{2+} et Co^{3+} , et avec des agents chélatants très basiques comme la glycine, la 8-hydroxy-quinoléine, le cupferron etc.... Le nombre de coordination du métal se trouve complètement satisfait par les liaisons du chélatant et l'on obtient des composés à insolubilité totale (oxinate) ou à solubilité inhabituelle, ces propriétés étant dues à la très grande stabilité de ces "sels complexes internes".

Dans ce cas, la chélation peut se faire par étapes successives, le déplacement des molécules d'eau par les molécules de chélatant s'effectuant de façon graduelle.

b) - Métal chélaté hydroxylé.

Dans ce cas, la basicité de l'agent chélatant est voisine de celle de l'ion hydroxyle ; le métal ne fixera qu'une ou deux molécules de chélatant et satisfera son nombre de coordination par des ions hydroxyles. En outre, suivant la concentration en ions hydroxyle du milieu, c'est-à-dire suivant le pH, le métal pourra perdre petit à petit ses molécules de chélatant et s'enrichir en ions hydroxyle donneurs pour tendre vers la structure de l'hydroxyde.

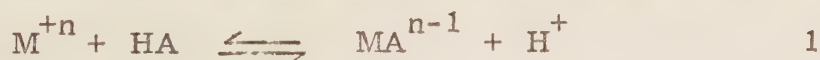
c) - Enfin, de tels chélates hydroxylés peuvent se polymériser grâce aux ponts OH^- et conduire à des structures extrêmement compliquées.

I. 2. - PRINCIPE DES METHODES D'INVESTIGATION UTILISEES POUR L'ETUDE DES CHELATES.

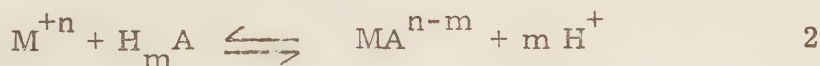
Venant de résumer dans les paragraphes précédents les principales caractéristiques de formation des chélates il importe à présent d'indiquer à quelles méthodes physicochimiques on peut faire appel pour établir les formules des espèces chélatées et déterminer leurs constantes de stabilité. Un exposé général et complet de toutes les techniques proposées à cet effet débordant le cadre de notre étude et pouvant se trouver clairement décrites dans certains ouvrages récents (98)(125), nous nous limiterons aux indications essentielles concernant les méthodes que nous avons personnellement utilisées. Nous tenons à signaler en outre, à titre documentaire, deux intéressantes analyses des méthodes mathématiques employées pour le calcul des constantes d'associations des ions complexes publiées par SULLIVAN et HINDMAN (140) et par IRVING et ROSSOTTI (68).

I. 2.1. - METHODES POTENTIOMETRIQUES.

Nous avons vu que la formation d'un chélate était le résultat d'une neutralisation entre un acide et une base de LEWIS, respectivement l'ion métallique et l'agent chélatant. Du fait de la basicité de la plupart des agents chélatants, ils sont habituellement associés à des ions hydrogène dans un certain domaine de pH. La formation d'un chélate se traduit alors par le déplacement de ces ions hydrogène selon le schéma suivant :



ou plus généralement



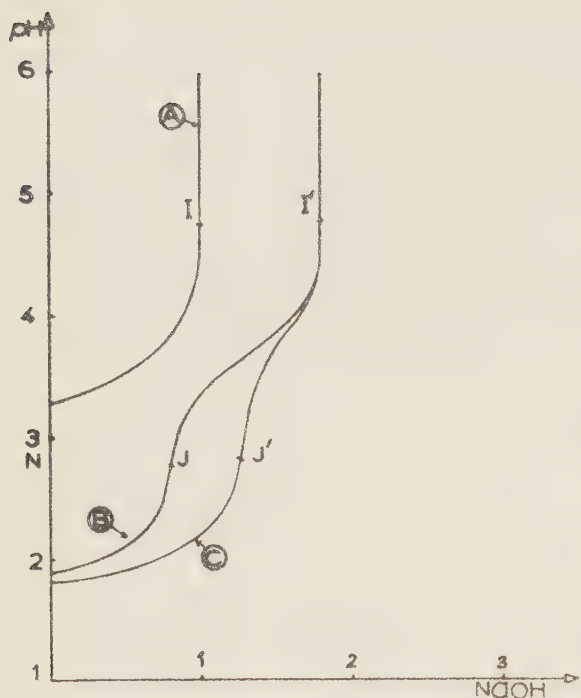
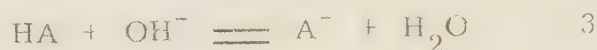


Figure 1.

La variation du pH résultant de la formation de chélate se manifeste lorsque l'on compare les courbes de neutralisation présentées sur la figure 1;

la courbe A représente la courbe de neutralisation par la soude d'un agent chélatant HA de $pK = 3,5$. Le point d'inflexion I correspond à la fin de la réaction :



Si à la même quantité d'acide faible HA, nous ajoutons un acide fort totalement dissocié, la courbe de neutralisation B présente alors deux points d'inflexion : le point J indique la fin de la neutralisation de l'acide fort et I' la fin de neutralisation de l'acide faiblement dissocié HA. On a $NJ = I I'$.

Si maintenant en présence des mêmes quantités d'acide fort et d'agent chélatant HA que pour la courbe B, nous ajoutons un sel métallique, nous constatons sur la courbe C obtenue

- d'une part une acidité légèrement plus forte au départ que pour la courbe B.

- d'autre part un déplacement en J' du point d'inflexion J correspondant à la neutralisation de l'acide fort. L'augmentation JJ' de l'acidité forte provient des protons libérés suivant l'équilibre 1.

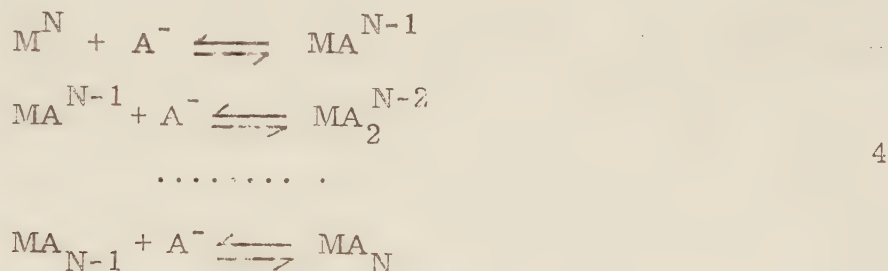
Les décalages du point d'inflexion, résultant de la chélation qui libère des ions hydrogène sous forme d'acidité forte à partir d'un composé faiblement dissocié, ont été mis à profit par différents auteurs pour étudier quantitativement le phénomène. En effet les mesures de pH pouvant être effectuées avec une bonne précision, il était intéressant de relier cette grandeur au nombre de molécules d'agent chélatant par atome de métal.

Etudions tout d'abord, sommairement, la méthode de calcul de BJERRUM (17) appliquée à la potentiométrie. Malgré ses imperfections, cette méthode s'est avérée extrêmement féconde depuis son adaptation, en 1945, à l'étude des chélates par CALVIN-WILSON (27).

I. 2.1.1. - EXPOSE SOMMAIRE DE LA METHODE DE BJERRUM.

Précisons que tous les calculs donnés ci-dessous ne sont valables que pour des solutions aqueuses homogènes dans lesquelles les concentrations en espèces chimiques (ions ou molécules) sont faibles (de l'ordre de 10^{-3} M) ; les constantes de stabilité que l'on obtient en introduisant les concentrations dans la loi d'action de masse sont alors voisines des constantes thermodynamiques calculées en fonction des activités (les coefficients d'activité étant évalués au moyen de l'expression de DEBYE).

Supposons donc, avec BJERRUM, la formation de chélates entre un ion métallique, simple ou hydraté, M chargé et une molécule d'agent chélatant ou "ligand" A . Admettons que la charge de l'ion métallique soit $+N$ et que l'agent chélatant soit un ion A^- faiblement dissocié. Selon BJERRUM, on peut écrire toute une suite d'équilibres hypothétiques tels que :



En appliquant la loi d'action de masse, on obtient une série de constantes de dissociation pour les différents complexes formés successivement :

$$k_1 = \frac{[MA]}{[M][A]} \quad k_2 = \frac{[MA_2]}{[MA][A]} \quad \dots\dots \quad k_N = \frac{[MA_N]}{[MA_{N-1}][A]} \quad 5$$

La constante de complexité ou la constante de stabilité globale K_N est alors donnée par la relation :

$$K_N = \frac{[MA_N]}{[M][A]^N} = k_1 \cdot k_2 \cdot \dots \cdot k_N \quad 6$$

Afin de simplifier l'analyse physique du problème, BJERRUM introduit plusieurs conceptions nouvelles dont le nombre de formation $\bar{n}$ défini comme le nombre moyen de molécules d'agent chélatant A par atome métallique M, c'est-à-dire :

$$\bar{n} = \frac{[MA] + 2 [MA_2] + \dots + N [MA_N]}{[M] + [MA] + [MA_2] + \dots + [MA_N]} \quad 7$$

Si on élimine [M] dans les relations 5 il vient, d'après 6 :

$$\bar{n} = \frac{k_1 [A] + 2 k_1 k_2 [A]^2 + \dots + N k_1 k_2 \dots k_N [A]^N}{1 + k_1 [A] + k_1 k_2 [A]^2 + \dots + k_1 k_2 \dots k_N [A]^N} \quad 8$$

Cette égalité, exprimant une relation directe entre le nombre $\bar{n}$ et la concentration en agent chélatant [A] est appelée fonction de formation du système. La courbe représentative des variations de $\bar{n}$ en fonction de $pA = -\log [A]$ sera la courbe de formation du système.

Dans le cas le plus général la fonction de formation s'écrira :

$$\bar{n} = \frac{\sum_{n=1}^{n=N} n K_n [A]^n}{1 + \sum_{n=1}^{n=N} K_n [A]^n} \quad 9$$

Les résultats expérimentaux doivent permettre de calculer [A] et par suite $\bar{n}$; d'après la courbe de formation du système ainsi déterminée le calcul des constantes se ramène à la résolution d'un système de N équations linéaires à N inconnues : on peut en effet écrire :

$$\bar{n} + (\bar{n}-1) [A] k_1 + (\bar{n}-2) [A]^2 K_2 + \dots + (\bar{n}-N) [A]^N = 0 \quad 10$$

Mais ce problème peut être simplifié par l'analyse mathématique de la fonction de formation.

Analyse mathématique de la fonction de formation.

BJERRUM suppose que la tendance statistique du composé MA_n à libérer, par dissociation, du "ligand", est proportionnelle à n et que, inversement, la tendance statistique du même composé à fixer du "ligand" est proportionnelle à $N-n$; on peut alors écrire, d'après les équations stœchiométriques, que les N constantes consécutives sont proportionnelles aux quantités.

$$\frac{N}{1}, \frac{N-1}{2}, \dots, \frac{N-n+1}{n}, \frac{N-n}{n+1}, \dots, \frac{2}{N-1}, \frac{1}{N} \quad 11$$

le point de vue statistique conduit donc à l'expression suivante du rapport de deux constantes consécutives :

$$\frac{k_n}{k_{n+1}} = \frac{(N - n + 1) (n + 1)}{n (N - n)} \quad 12$$

On peut alors définir un facteur de répartition x (spreading factor) constant pour l'ensemble du système, au moyen de l'expression :

$$\frac{k_n}{k_{n+1}} = f x^2 \quad 13$$

avec
$$f = \frac{(N - n + 1) (n + 1)}{n (N - n)} \quad 14$$

La quantité f est choisie de telle façon que le rapport entre les constantes soit statistiquement juste pour $x = 1$.

Etant donnée une constante moyenne k , on déduit chaque constante consécutive par l'équation :

$$k_n = \frac{N - n + 1}{n} k x^{(N + 1 - 2n)} \quad 15$$

Il en résulte que la constante globale est donnée par :

$$K_n = k_1 k_2 \dots k_n = \frac{N!}{(N - n)! n!} k^n x^{n(N-n)} \quad 16$$

En reportant cette valeur dans l'équation générale 9 il vient :

$$\bar{n} = \frac{\sum_n \frac{N!}{(N-n)! n!} k^n [\Lambda]^n x^{n(N-n)}}{1 + \sum_n \frac{N!}{(N-n)! n!} k^n [\Lambda]^n x^{n(N-n)}} \quad 17$$

Allure des courbes de formation.

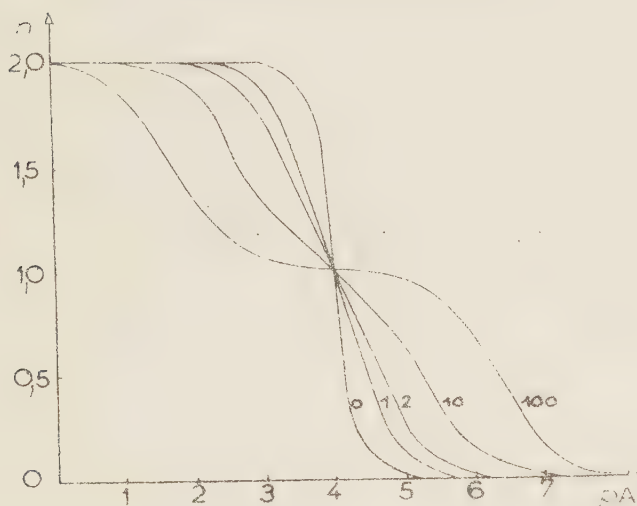


Figure 2.

Bien qu'il soit possible de tirer parti de cette suite de calculs résumés brièvement, il nous semble préférable d'en expliciter les résultats par une représentation graphique des courbes de formation.

La figure 2 reproduit les différentes formes d'une fonction de formation selon les valeurs de x , dans le cas où $N = 2$ et $k = 1$. Nous voyons ici l'influence primordiale du facteur de répartition x qui modifie d'une façon importante l'allure de la courbe.

Pour $0 < x < 2$ les courbes sont sensiblement identiques et présentent un simple point d'inflexion

pour $\bar{n} = 1$ avant de tendre vers un palier pour $\bar{n} = 2$. En outre les valeurs de pA ne diffèrent que très légèrement.

Au contraire, à partir de $x = 10$, la courbe tend à présenter un palier pour $\bar{n} = 1$ et pour $x = 100$ celui-ci devient particulièrement net.

Ainsi apparaît la répartition de l'agent chélatant entre les différents complexes formés. L'expression 13 montre l'influence du facteur de répartition x sur le rapport des constantes consécutives k_1 et k_2 : si x est petit, les constantes de stabilité de MA et MA_2 sont très voisines et les deux complexes se forment en même temps, au point de ne pouvoir être distingués sur la courbe de formation. Si au contraire x est grand les constantes de stabilité des deux complexes sont nettement différentes et ces deux

espèces se forment séparément : MA dans le domaine $4 < pA < 7$ et MA_2 dans le domaine $0 < pA < 4$, la formation du premier complexe (le moins riche en agent chélatant) étant mise en évidence par le palier à $\bar{n} = 1$.

Ces considérations font ressortir l'importance fondamentale du facteur de répartition qui modifie l'allure des courbes, c'est-à-dire d'un point de vue plus mathématique, la pente de la tangente en chaque point. On doit alors remarquer que la pente de la tangente au point milieu de la courbe est particulièrement intéressante puisqu'en ce point de symétrie $\bar{n} = \frac{N}{2}$ et $k[A] = 1$. En effet la pente de la tangente est donnée par dérivation de l'expression 5.

$$\delta = \frac{d\bar{n}}{d p[A]} = \frac{\sum n(n - \bar{n}) K_n [A]^n}{1 + \sum K_n [A]^n} \quad 18$$

Au point milieu la pente est minimum pour $K_n [A]^n = 1$. En combinant 18 et 16, la valeur particulière Δ de la pente de la courbe en ce point est reliée à x par l'expression générale :

$$\Delta = \frac{\sum n(n - \frac{N}{2}) \frac{N!}{(N-n)! n!} x^{n(N-n)}}{1 + \sum \frac{N!}{(N-n)! n!} x^{n(N-n)}} \quad 19$$

Cette valeur Δ permet alors de calculer x donc de déterminer les constantes d'après 15.

Remarque importante.

Lorsque x est très grand, nous voyons, d'après la figure 2 que la courbe de formation présente deux vagues. Dans le cas de figure considérée ($N = 2$, $k = 1$ et $x = 100$) l'équation 17 devient :

$$\bar{n} = \frac{2 kx [A] + 2 k^2 [A]^2}{1 + 2 kx [A] + k^2 [A]^2} \quad 20$$

et $\frac{k_1}{k_2} = 4 x^2$ d'après 13 et 14 ; d'où $k_1 = 2 k x$ et $k_2 = \frac{1}{2 x} k$

Pour les deux valeurs $\bar{n} = 0,5$ et $\bar{n} = 1,5$, l'équation 20 donne :

$$k_1 [A] + \frac{3 k_1^2 [A]^2}{4 x^2} = 1 \quad \text{et} \quad k_2 [A] - \frac{3}{4 x^2 k_2 [A]} = 1$$

Ainsi lorsque x devient suffisamment grand pour introduire deux vagues dans la courbe de formation, nous constatons que pour les demi-valeurs de $\bar{n}$, les valeurs

$$\frac{3 k_1^2 [A]^2}{4 x^2} \quad \text{et} \quad \frac{3}{4 x^2 k_2 [A]}$$

deviennent négligeables devant $k_1 [A]$ et $k_2 [A]$ et que pour ces valeurs particulières les constantes partielles k_1 et k_2 s'identifient aux inverses de la concentration en agent chélatant, c'est-à-dire que $\log k_1 = pA$ et $\log k_2 = pA$ en chacun de ces points.

En résumé le tracé de la courbe de formation $\bar{n} = f(pA)$ nous fournira les renseignements essentiels suivants :

1°) la formule des complexes ou chélates existant en solution que l'on pourra déduire de l'allure même de la courbe de formation : celle-ci nous indique le nombre moyen de molécules d'agent chélatant fixées par atome de métal ;

2°) les valeurs des constantes de stabilité des complexes ou chélates que nous pourrions obtenir de deux façons :

- ou bien la courbe de formation présente plusieurs vagues bien distinctes : nous pourrions alors assimiler les valeurs de pA , pour les demi-valeurs de $\bar{n}$, aux logarithmes des constantes partielles,

- ou bien la courbe de formation continue ne présente qu'un seul palier et nous devons dans ce cas calculer les constantes d'après la valeur du facteur de répartition tirée de la pente de la tangente au point milieu.

Expression des équations de BJERRUM pour les agents chélatant utilisés.

Ayant indiqué le principe de la méthode générale du calcul des constantes de stabilité proposée par BJERRUM, nous établirons maintenant les différentes équations fondamentales dans le cas particulier des agents chélatants utilisés (acide picolique et acide sulfosalicylique) en utilisant les notations de CALVIN-WILSON (27) ; il faut noter en effet que les équations finales ne dépendent que des charges ioniques de l'agent chélatant. Un exemple de calcul analogue est exposé dans le travail de G. THOMAS (142) dans le cas des cations bipoitifs. Nous effectuerons nos calculs pour des cations tripositifs en prenant comme type le système Titane tri-valent-acide picolique.

L'équation générale 9 de $\bar{n}$ en fonction de $[A]$ (concentration en agent chélatant) et des constantes partielles k_1 , k_2 et k_3 pour $N=3$ devient :

$$\bar{n} = \frac{k_1 [A] + 2 k_1 k_2 [A]^2 + 3 k_1 k_2 k_3 [A]^3}{1 + k_1 [A] + k_1 k_2 [A]^2 + k_1 k_2 k_3 [A]^3} \quad 21$$

Les constantes partielles k_1 , k_2 et k_3 deviennent d'après l'égalité 16 en prenant k_2 comme constante moyenne :

$$k_1 = 3 k_2 x^2 ; \quad k_2 ; \quad k_3 = \frac{1}{3} k_2 x^{-2} \quad 22$$

La pente au point milieu donnée par 19 deviendra :

$$\Delta = -\frac{3 x^2 + 9}{12 x^2 + 4} \quad 23$$

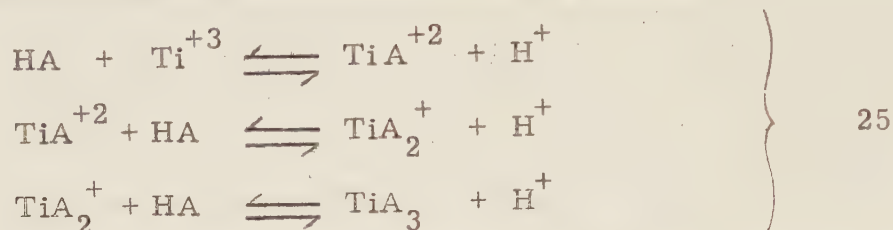
d'où nous tirons x , facteur de répartition

$$x = \sqrt{\frac{9 - 4 \Delta}{12 \Delta - 3}} \quad 24$$

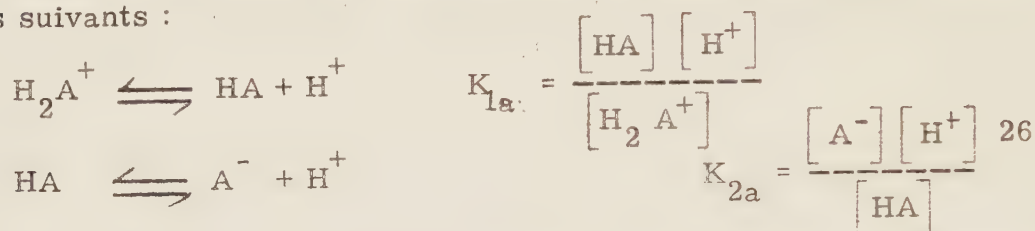
On remarque que lorsque $(N - n)$ tend vers 0 pour n tendant vers 3

l'expression $\frac{N!}{(N - n)! n!}$ tend vers 1.

Pour tracer la courbe de formation $\bar{n} = f(pA)$ à partir des données potentiométriques, il convient alors d'exprimer $\bar{n}$ en fonction des quantités connues. Soit HA le symbole représentant les molécules d'acide picolique. Pour le titane tripositif, nous pouvons envisager trois complexes successifs se formant selon les équilibres suivants :



Nous représentons la dissociation de l'acide picolique par les équilibres suivants :



T_{HA} représentant la quantité totale d'acide picolique sous toutes ses formes, c'est-à-dire :

$$T_{HA} = [H_2A^+] + [HA] + [A^-] + [TiA^{+2}] + 2[TiA_2^+] + 3[TiA_3] \quad 27$$

La quantité totale de Titane, T_{Ti} , est donnée par :

$$T_{Ti} = [TiA^{+2}] + [TiA_2^+] + [TiA_3] + [Ti^{+3}] \quad 28$$

Or, en milieu chlorhydrique neutralisé par la soude, la neutralité électrique entre les différentes espèces ioniques présentes s'écrit :

$$[H_2A^+] + 3[Ti^{+3}] + 2[TiA^{+2}] + [TiA_2^+] + [Na^+] + [H^+] = [OH^-] + [Cl^-] + [A^-] \quad 29$$

Si E représente la quantité d'acide chlorhydrique ajoutée initialement avant la titration, nous pouvons écrire :

$$[Cl^-] = E + 3 T_{Ti} \quad 30$$

En combinant les équations 29 et 30 il vient :

$$\begin{aligned} & [\text{H}_2\text{A}^+] + 3[\text{Ti}^{+3}] + 2[\text{TiA}^{+2}] + [\text{TiA}_2^+] + [\text{Na}^+] + [\text{H}^+] = \\ & \frac{K_e}{[\text{H}^+]} + E + 3[\text{Ti}^{+3}] + 3[\text{TiA}^{+2}] + 3[\text{TiA}_2^+] + 3[\text{TiA}_3] + [\text{A}^-] \end{aligned} \quad 31$$

K_e étant le produit ionique de l'eau.

$$[\text{Na}^+] + [\text{H}^+] - E = [\text{TiA}^{+2}] + 2[\text{TiA}_2^+] + 3[\text{TiA}_3] + \frac{K_e}{[\text{H}^+]} + [\text{A}^-] - [\text{H}_2\text{A}^+] \quad 32$$

La quantité d'agent chélatant fixée sous forme de chélate peut alors s'exprimer par :

$$[\text{TiA}^{+2}] + 2[\text{TiA}_2^+] + 3[\text{TiA}_3] = [\text{Na}^+] + [\text{H}^+] - E - \frac{K_e}{[\text{H}^+]} - [\text{A}^-] + [\text{H}_2\text{A}^+] \quad 33$$

et le nombre $\bar{n} = \frac{\text{nombre de moles de chélatant liées}}{\text{concentration en métal}}$ devient :

$$\bar{n} = \frac{[\text{Na}^+] + [\text{H}^+] - E - \frac{K_e}{[\text{H}^+]} - [\text{A}^-] + [\text{H}_2\text{A}^+]}{T_{\text{Ti}}} \quad 34$$

Nous pouvons alors exprimer $[\text{A}^-]$ et $[\text{H}_2\text{A}^+]$ d'après les constantes de dissociation données par G. THOMAS (142) :

$$K_{1a} = 2.10^{-2}$$

$$K_{2a} = 4.10^{-6}$$

correspondant aux deux équilibres de dissociation de l'acide picolique 26.

Si l'on désigne par T_o la quantité d'acide picolique n'ayant pas participé à la chélation

$$T_o = [\text{H}_2\text{A}^+] + [\text{HA}] + [\text{A}^-] \quad 35$$

On peut exprimer $[H_2A^+]$, $[HA]$ et $[A^-]$ en fonction de T_o , K_{1a} , K_{2a} et $[H^+]$, en utilisant les égalités 26 et 35 ; il vient alors :

$$\left. \begin{aligned} [H_2A^+] &= T_o \frac{[H^+]^2}{[H^+]^2 + K_{1a}[H^+] + K_{1a}K_{2a}} \\ [HA] &= T_o \frac{K_{1a}[H^+]}{[H^+]^2 + K_{1a}[H^+] + K_{1a}K_{2a}} \\ [A^-] &= T_o \frac{K_{1a}K_{2a}}{[H^+]^2 + K_{1a}[H^+] + K_{1a}K_{2a}} \end{aligned} \right\} \quad 36$$

D'après l'équation 27, nous voyons que

$$T_o = [H_2A^+] + [HA] + [A^-] = T_{HA} - \left([TiA^{+2}] + 2[TiA_2^+] + 3[TiA_3^+] \right) \quad 37$$

En combinant alors 37 et 33, nous obtenons :

$$T_o = T_{HA} - \left([Na^+] + [H^+] - E - \frac{K_e}{[H^+]} \right) + [A^-] - [H_2A^+] \quad 38$$

En exprimant dans cette expression $[A^-]$ et $[H_2A^+]$ par leurs valeurs données par les équations 36, on obtient la valeur de T_o .

$$T_o = \left[T_{HA} - \left([Na^+] + [H^+] - E \right) + \frac{K_e}{[H^+]} \right] \frac{[H^+]^2 + K_{1a}[H^+] + K_{1a}K_{2a}}{2[H^+]^2 + K_{1a}[H^+]} \quad 39$$

D'où les valeurs de $[A^-]$ et $[H_2A^+]$ tirées de 36.

$$[A^-] = \left[T_{HA} - ([Na^+] + [H^+] - E - \frac{K_e}{[H^+]}) \right] \frac{K_{1a} K_{2a}}{2[H^+]^2 + K_{1a} [H^+]} \quad 40$$

$$[H_2A^+] = \left[T_{HA} - ([Na^+] + [H^+] - E - \frac{K_e}{[H^+]}) \right] \frac{[H^+]^2}{2[H^+]^2 + K_{1a} [H^+]} \quad 41$$

Nous pouvons alors exprimer $\bar{n}$ en remplaçant dans 34 $[A^-]$ et $[H_2A^+]$ par ces deux valeurs. Tout calcul fait il vient :

$$\bar{n} = \frac{1}{T_{Ti}} \left\{ [Na^+] + [H^+] - E - \frac{K_e}{[H^+]} - \left[T_{HA} - ([Na^+] + [H^+] - E - \frac{K_e}{[H^+]}) \right] \frac{[H^+]^2 + K_{1a} K_{2a}}{2[H^+]^2 + K_{1a} [H^+]} \right\} \quad 42$$

Les deux équations 40 et 42 permettent de tracer la courbe $\bar{n} = f(pA)$.

On remarquera que :

dans le domaine acide $\frac{K_e}{[H^+]}$ est de l'ordre 10^{-12} , les autres valeurs étant de l'ordre de 10^{-3} ; on peut donc facilement supprimer ce rapport.

En outre un calcul simple montre l'influence de la concentration $[H_2A^+]$, diminuant rapidement avec le pH : en effet, les pA calculés en tenant compte de K_{1a} et les pA calculés sans en tenir compte diffèrent par la quantité :

$$\Delta pA = pK_{1a} + \log (K_{1a} + 2 [H^+]) \quad 43$$

Cet écart décroît rapidement avec l'augmentation du pH et dans le cas de l'acide picolique le calcul montre que ΔpA n'est plus que 0,036 à pH = 3. Ainsi pour des pH < 3, nous utiliserons les équations 40 et 42

en négligeant $\frac{K_e}{[H^+]}$. Pour des pH plus élevés, on peut négliger K_{1a} et les équations précédentes se ramènent aux expressions plus simples :

$$[A^-] = \frac{K_{2a}}{[H^+]} \left(T_{HA} - ([Na^+] + [H^+] - E) \right)$$

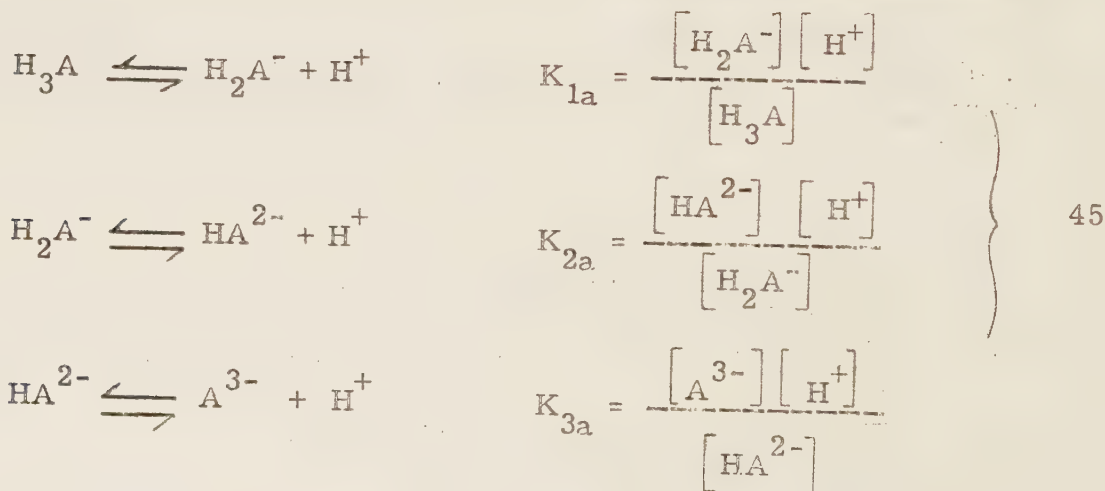
44

$$\bar{n} = \frac{1}{T_{Ti}} \left\{ [Na^+] + [H^+] - E - \frac{K_{2a}}{[H^+]} \left[T_{HA} - ([Na^+] + [H^+] - E) \right] \right\}$$

Cas de l'acide sulfosalicylique.

Les calculs que nous venons d'exposer pour le cas du système Ti^{3+} - acide picolique, s'appliquent à tous les chélates de cet acide quelle que soit la valence du cation métallique considéré, des valences supérieures ou inférieures n'amenant dans les équations que l'addition ou la soustraction de termes qui se simplifient lors de l'équilibre des charges (équation 29). Seules différeront les valeurs de Δ et de x dans les équations 23 et 24 selon que l'on a affaire à des cations mono-, bi- ou tripositifs.

Au contraire, les termes intervenant dans les expressions finales 44 dépendent de l'agent chélatant et plus spécialement de ses équilibres de dissociation mis en jeu lors du processus de chélation. Contrairement à l'acide picolique donnant un ion chélatant monovalent A^- et se comportant comme un diacide, l'acide 5 sulfosalicylique sera équivalent à un triacide qui en fonction du pH donnera les ions suivants :



Or, la première dissociation correspondant à celle du groupement sulfonique peut être considérée comme complète d'autant plus que nous avons toujours effectué nos mesures à des $\text{pH} > 1,5$. Dès lors, on peut estimer que l'acide sulfosalicylique se comporte comme un diacide de constantes K_{2a} et K_{3a} mais l'ion chélatant A^{3-} présente trois charges négatives qui modifieront les équations 40 et 42.

On peut alors écrire un ensemble d'équations analogues à celles proposées pour l'acide picolique, en adoptant le même raisonnement. Nous nous bornerons donc simplement à donner les résultats de ces calculs :

$$\left. \begin{aligned} [A^{3-}] &= \left[3 T_{H_2A^-} - \left([Na^+] + [H^+] - E \right) \right] \frac{K_{2a} K_{3a}}{2 [H^+]^2 + K_{2a} [H^+]} \\ \bar{n} &= \frac{1}{T_{Ti}} \left\{ T_{H_2A^-} - \left[3 T_{H_2A^-} - \left([Na^+] + [H^+] - E \right) \right] \frac{[H^+]^2 + K_{2a} [H^+] + K_{2a} K_{3a}}{2 [H^+]^2 + K_{2a} [H^+]} \right\} \end{aligned} \right\} 46$$

Dans notre étude des chélates de l'acide sulfosalicylique, nous avons utilisé, pour cet acide, les constantes de dissociation données dans la littérature, et que reproduit le tableau suivant :

$p K_{2a}$	$p K_{3a}$	Référence.
2,62	11,95	(116)
2,49		(7) (40)
2,13	11,74	(2) (4)
2,28	11,81	(107)
2,86	11,74	(151)
	11,47	(108)

Ce sont les valeurs de NÄSÄNEN (107)(108) obtenues par spectrophotométrie à force ionique 1 (perchlorate de sodium) et 25°C , qui nous ont paru les plus sûres. Nous avons donc adopté $p K_{2a} = 2,28$ et $p K_{3a} = 11,47$.

Critique de la méthode de BJERRUM.

Si la méthode de BJERRUM peut paraître séduisante par sa rigueur mathématique et par les résultats intéressants qu'elle fournit, il n'en reste pas moins que le physico-chimiste qui l'utilise doit être extrêmement prudent quant à la valeur de ces résultats. WORMSER (155) et d'autres auteurs pensent, à juste titre, que le processus de formation des complexes par étapes constitue un mode de raisonnement se prêtant bien aux développements mathématiques exposés plus haut, mais n'apporte en aucun cas une preuve que les différents équilibres proposés se produisent réellement. Il importe, si l'on veut s'assurer qu'une formule correspond à un composé réel, d'en apporter la preuve par l'utilisation d'autres méthodes physicochimiques ; celle de BJERRUM n'apportant d'indication valable que dans des cas bien particuliers.

D'autre part, cette méthode consistant pratiquement à évaluer $[A^-]$ à partir du pH peut fournir des résultats complètement faux (et nous en donnerons la preuve au cours de notre travail) lorsqu'interviennent des phénomènes tels que l'hydrolyse des ions. En effet, la fixation d'un OH^- sur le métal se traduit par un déplacement de proton identique à celui que provoque la fixation d'une molécule d'agent chélatant HA .

Enfin, bien qu'empreinte d'une allure de généralité justement voulue par BJERRUM lui-même dans les expressions mathématiques qu'il a établies, (en particulier pour N = la valence de l'ion métallique), l'expérience montre qu'on atteint déjà une limite de validité avec $N = 3$.

I. 2.1.2. - METHODE DE CHABEREK.

Nous venons déjà de signaler que la méthode de BJERRUM ne fournit plus de résultats corrects lorsque, au cours du processus de chélation, il se forme un composé renfermant des ions hydroxyle. Comme nous aurons l'occasion de le montrer au cours de l'exposé de nos résultats, la fixation d'ions hydroxyle se manifeste, sur les courbes de formation de BJERRUM, par des variations brusques du nombre $\bar{n}$. CHABEREK et ses collaborateurs (31) proposent dans ce cas une étude plus approfondie des courbes de neutralisation.

Le principe de la méthode de CHABEREK consiste à tracer les courbes de neutralisation des mélanges de cation et d'agent de chélation pour différents rapports ligand : métal.

Envisageons les différents cas possibles :

Lorsque la formule du complexe est $A/M = 1:1$, la courbe de titration du mélange correspondant diffère de celle du ligand seul et il ne se produit pas de précipitation d'hydroxyde métallique ; on constate que l'écart entre les courbes de titration correspond à une mole de base et qu'un excès de cette base provoque un saut rapide du pH vers le domaine alcalin. Dans ce cas, nous pouvons affirmer la formation en solution d'une espèce MA .

On peut montrer de même que, pour un rapport $A/M = 2:1$, où il ne se produit aucune précipitation, deux cas doivent être envisagés, lorsque l'écart entre les courbes de neutralisation correspond à 2 moles de base.

Les espèces formées en solution peuvent en effet être MA_2 ou $MAOH$. Pour lever cette incertitude, on trace la courbe de neutralisation du mélange ligand-métal dans le rapport $1:1$:

- si l'on a affaire à un composé du type MA_2 , seule la moitié du métal est chélatée ; l'autre moitié devra donc précipiter sous forme d'hydroxyde au cours de la neutralisation, cette précipitation se manifestant sur la courbe de titration par une zone tampon, et par un précipité apparaissant dans le sein de la solution ;

- si l'on a affaire à un composé du type $MAOH$, la quantité d'agent chélatant est suffisante pour "masquer" tout le métal et la courbe de neutralisation du mélange $1:1$ ne présente aucun effet tampon supplémentaire, l'hydroxyde ne précipitant pas.

En outre, dans le cas de la formation de l'espèce $MAOH$, la courbe de neutralisation du mélange $2:1$ présentera une zone tampon correspondant à la neutralisation de l'excès de ligand.

Cette méthode d'étude des courbes de neutralisation s'applique également aux complexes supérieurs (MA_2OH , MA_3 ...) en réalisant un faisceau de courbes de titration des mélanges $1:1$, $2:1$, $3:1$ etc.... Combinée avec l'utilisation de la méthode de BJERRUM, cette technique permet de palier aux inconvénients inhérents au mode de raisonnement trop mathématique de BJERRUM.

Cependant, on se heurte à de nouvelles difficultés lorsque, au cours de la formation de complexes hydroxylés, la polymérisation se produit entre les diverses espèces formées. Outre les essais proposés par CHABEREK (39) pour résoudre ce problème de polynucléation, nous signalerons la méthode de LEFEVRE (25) qui permet de déterminer la variation du nombre de particules en solution, c'est-à-dire le nombre exact d'espèces complexes se formant au cours de la réaction entre un ion métallique et une molécule complexante. Cette méthode appliquée avec succès aux complexes du cuivre avec des acides alcools (85) et avec certains acides aminés (99) nécessite la connaissance d'un état de référence qui ne peut être obtenu que par déplacement des équilibres de formation de complexe en acidifiant plus ou moins le milieu. Or, dans le cas de composés très stables, il faut atteindre des pH voisins de zéro pour reculer la chélation et ce faisant les mesures deviennent, dans notre cas, très peu précises.

I. 2.1.3. - METHODE DE AGREN-PERRIN.

La plupart des méthodes potentiométriques précédemment citées reposent sur la mesure de la concentration en ion hydrogène pour étudier quantitativement la formation de chélate, c'est-à-dire pour déterminer la concentration en espèce complexante libre $[A]$.

Il est également intéressant de suivre la disparition des ions métalliques libres se combinant à la molécule chélatante, au cours de la formation du complexe. La concentration du métal libre peut être facilement mesurée lorsqu'on dispose d'une électrode indicatrice, le potentiel de l'électrode étant proportionnel à la concentration en métal libre.

Dans le cas de l'ion ferrique, cette mesure est réalisée aisément en déterminant le potentiel d'un mélange de Fe^{3+} et de Fe^{2+} au moyen d'une électrode de platine ou d'or. Les autres ions que nous avons étudiés ne se prêtent pas par contre à de telles déterminations.

On trouve dans la littérature de nombreuses applications de ce type de mesures limitées pour la plupart au cas des complexes du fer. C'est ainsi que DODGEN et ROLLEFSON (41) étudient les complexes fluorés ; AGREN (2) propose une méthode de calcul des constantes de stabilité des sulfosalicylates tandis que PERRIN (118) étudie les acétates complexes. Si les ions Fe^{2+} et Fe^{3+} forment simultanément des complexes, les méthodes

proposées ci-dessus ne sont plus valables et l'on doit s'adresser aux méthodes plus générales de SCHWARZENBACH et HELLER (130) ou de ANDEREGG (5).

Dans notre cas particulier l'ion Fe^{2+} ne donne pas de complexe avec l'acide sulfosalicylique. Nous avons donc pu utiliser la méthode de PERRIN (118) tout à fait voisine de celle de AGREN (2); seules les hypothèses de départ sont différentes :

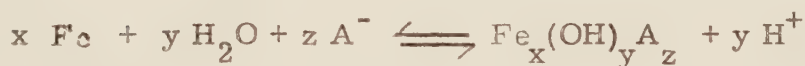
AGREN suppose que les complexes formés sont du type de ceux de BJERRUM, c'est-à-dire des complexes successifs du type MA_n , sans espèces hydroxylées ni polynucléaires.

Au contraire, PERRIN envisage la formation de toutes les espèces possibles en leur donnant la formule générale $\text{Fe}_x(\text{OH})_y\text{A}_z$ avec $x \gg 1$ et $y, z \gg 0$.

Dans ces conditions la concentration totale en fer s'écrit :

$$[\text{Fe}^{\text{III}}]_t = \sum x [\text{Fe}_x(\text{OH})_y\text{A}_z] \quad 47$$

Soit β_{xyz} la constante de l'équilibre



Elle est définie par :

$$\beta_{xyz} = \frac{[\text{Fe}_x(\text{OH})_y\text{A}_z] [\text{H}^+]^y}{[\text{Fe}^{3+}]^x [\text{A}]^z} \quad 48$$

L'égalité 47 peut alors s'écrire :

$$[\text{Fe}^{\text{III}}]_t = \sum x \beta_{xyz} [\text{Fe}^{3+}]^x [\text{H}^+]^{-y} [\text{A}]^z \quad 49$$

Si dans la solution contenant l'agent chélatant A^- et des ions Fe^{3+} et Fe^{2+} , on plonge une électrode d'or et une électrode de référence (calomel par exemple), la force électromotrice de la chaîne $Au/Fe^{3+}, Fe^{2+}/calomel$ est donnée par :

$$E_{Au} = E_{o,Au} + \frac{RT}{nF} \text{Log} \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} + E_j \quad 50$$

$E_{o,Au}$ étant le potentiel normal du couple $Fe^{III} - Fe^{II}$ et E_j les différents potentiels de jonction. On peut encore écrire :

$$E_{Au} - E_j = E = E_{o,Au} + \frac{RT}{nF} \text{Log} \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} \quad 51$$

Si l'on se place dans des conditions telles que tout le fer introduit se trouve sous forme d'ions Fe^{3+} libres (en milieu très acide par exemple) et si l'on maintient un rapport constant

$\frac{[Fe^{III}]_t}{[Fe^{II}]_t}$, on mesure un potentiel :

$$E_1 = E_{o,Au} + \frac{RT}{nF} \text{Log} \frac{[Fe^{III}]_t}{[Fe^{II}]_t} \quad 52$$

En milieu moins acide, le fer est complexé et on mesure le potentiel

$$E_2 = E_{o,Au} + \frac{RT}{nF} \text{Log} \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{II}]_t} \quad 53$$

D'où

$$\Delta E = E_1 - E_2 = \frac{RT}{nF} \text{Log} \frac{[Fe^{III}]_t}{[Fe^{3+}]} \quad 54$$

En comparant les égalités 54 et 49, on obtient :

$$\frac{[Fe^{III}]_t}{[Fe^{3+}]} = \sum x \beta_{xyz} [Fe^{3+}]^{x-1} [H^+]^{-y} [A]^z \quad 55$$

En fait pour des pH plus élevés, l'hydrolyse propre de l'ion ferrique se superpose au phénomène de chélation et l'on doit faire intervenir un terme de correction d'hydrolyse en fonction des constantes de formation des espèces hydroxylées $\text{Fe}(\text{OH})$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ et $\text{Fe}_2(\text{OH})_2$; soient K_1 , β_2 et β_{22} ces constantes.

$$\frac{[\text{Fe}^{\text{III}}]_t}{[\text{Fe}^{3+}]} = 1 + \frac{K_1}{[\text{H}^+]} + \frac{\beta_2}{[\text{H}^+]^2} + 2\beta_{22} \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{H}^+]^2} + \sum x \beta_{xyz} [\text{Fe}^{3+}]^{x-1} [\text{H}^+]^{-y} [\text{A}]^z \quad 56$$

ou encore :

$$\frac{[\text{Fe}^{\text{III}}]_t}{[\text{Fe}^{3+}]} - (1 + \delta) = \sum x \beta_{xyz} [\text{Fe}^{3+}]^{x-1} [\text{H}^+]^{-y} [\text{A}]^z \quad 57$$

Si l'on a affaire à un seul complexe:

$$\log \left\{ \frac{[\text{Fe}^{\text{III}}]_t}{[\text{Fe}^{3+}]} - (1 + \delta) \right\} = z \log \text{A} + y \text{pH} + \log \beta_{xyz} + \log x + (x-1) \log [\text{Fe}^{3+}] \quad 58$$

Pour obtenir x , PERRIN montre par la calcul que :

$$x = \frac{RT}{nF} \cdot \frac{\delta \text{Log} [\text{Fe}^{\text{III}}]_t}{\delta E_1} \quad 59$$

Donc à pH et $[\text{A}]$ constants, les variations de $\frac{RT}{nF} \text{Log} [\text{Fe}^{\text{III}}]_t$ en fonction de E donneront x .

Lorsque x est déterminé, on peut calculer à pH constant la valeur de z et à pH variable, on obtient $y + z$.

Contrairement à PERRIN, AGREN envisage la formation simultanée de deux complexes non hydroxylés du type MA_n et MA_{n-1} . Dans ce cas l'expression 57 s'écrit :

$$\frac{[\text{Fe}^{\text{III}}]_t}{[\text{Fe}^{3+}]} - (1 + \delta) = k_1 [\text{A}] + k_2 [\text{A}]^2 \quad 60$$

Si l'on porte alors les variations de

$$\frac{[\text{Fe}^{\text{III}}]_t}{[\text{A}]} \bigg/ \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{A}]} - (1 + \delta) \quad \text{en fonction } [\text{A}]$$

on doit obtenir une droite de pente k_2 et d'ordonnée à l'origine k_1 . Effectivement AGREN a mesuré les constantes des sulfosalicylates ferriques mais la méthode n'est valable que si l'on admet l'existence des composés MA_n et MA_{n-1} .

C'est pourquoi nous avons utilisé de préférence la méthode de PERRIN qui permet de déterminer la formule réelle des complexes formés.

I. 2.2. - METHODES SPECTROPHOTOMETRIQUES.

La plupart des chélates métalliques présentent, en solution, une coloration caractéristique. Celle-ci s'interprète aisément. En effet, l'absorption, dans le domaine visible et ultra-violet, résultant des transitions électroniques à l'intérieur de la molécule de ligand ou de l'ion métallique, et la formation de chélate et de complexe s'accompagnant, comme nous l'avons dit, d'un déplacement des électrons vers le métal, d'autant plus prononcé que l'espèce complexante est plus basique, la décroissance de l'énergie de transition électronique est généralement suffisante pour donner une absorption caractéristique dans le domaine visible.

Cette absorption dans le visible est particulièrement intéressante puisqu'elle n'est due qu'à l'espèce étudiée et depuis longtemps on l'a prise pour base de nombreuses méthodes d'étude de complexes et de chélates parmi lesquels nous citerons :

- la méthode du "Logarithme limite" de BENT et FRENCH (13),
- la méthode du "Rapport moléculaire" de YOE et JONES (157),
- la méthode des "Solutions correspondantes" de BJERRUM (16),
- la méthode de AGREN (2),
- la méthode MILBURN (104),
- la méthode des "Points Isosbestiques" de VAREILLE (150),
- la méthode de NEWMAN et HUME (109),
- la méthode de COLLETER (36),

Au cours de notre travail, nous avons cependant préféré utiliser d'une part la méthode de JOB (74) généralisée par VOSBURGH et COOPER (152) pour déterminer la formule de nos complexes et la méthode déjà utilisée par WENGER (153) sur le quinaldate ferreux, par TURNER et ANDERSON (145) sur le sulfosalicylate de cuivre, et par G. THOMAS (142) sur les picolates, pour déterminer les constantes de stabilité de nos complexes.

Principe des méthodes spectrophotométriques utilisées.

Etant donnés les nombreux mémoires et publications parus depuis plus de trente ans sur la "méthode des variations continues" de JOB, nous ne pensons pas qu'il soit nécessaire d'en renouveler ici l'exposé. Cette méthode, extrêmement féconde par elle-même mais généralisée par VOSBURGH et COOPER au cas de la formation de plusieurs complexes, nous a permis quant à nous, de vérifier les formules tirées des calculs de BJERRUM ou de la méthode de CHABEREK.

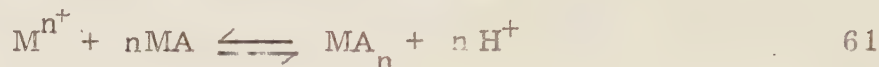
La méthode de JOB repose en principe sur la mesure de l'absorption de mélanges pour lesquels le rapport métal : agent complexant varie dans de très grandes limites, chacun des constituants en excès devant rester en solution sous la forme initiale de molécules ou d'ions simples. On se trouve alors dans l'impossibilité d'effectuer les mesures lorsque la concentration en cation étant devenue supérieure à celle qui est nécessitée par la formation du complexe, ce cation métallique précipite sous forme d'hydroxyde : c'est ce qui se passe lorsqu'on veut appliquer la méthode de JOB à des pH supérieurs à celui de précipitation de l'hydroxyde. En outre, sans précipiter, le cation métallique peut aussi subir une hydrolyse et donner des espèces hydrolysées colorées dont l'absorption variable vient perturber le phénomène étudié.

Nous voyons donc que l'application de cette méthode est limitée au domaine acide de formation des complexes. L'artifice, consistant à éliminer l'hydroxyde formé par filtration ou centrifugation, puis à mesurer l'absorption du filtrat où seules demeurent les espèces solubles, s'avère très aléatoire et difficilement réalisable dans notre cas où nos hydroxydes métalliques sont très sensibles à l'oxydation et subissent souvent une oxydation par l'eau elle-même.

Cette méthode de JOB fournit donc essentiellement des renseignements qualitatifs : la formule du complexe et dans certaines conditions seulement.

Nous avons déterminé les constantes de stabilité par deux autres méthodes.

Etant donnée la formation d'un chélate



la constante de stabilité sera :

$$K^0 = \frac{|MA_n|}{|M^{+n}| |A^{-n}|} \quad 62$$

Dans un milieu de force ionique donnée la constante apparente K que nous pouvons mesurer sera :

$$K = \frac{[MA_n]}{[M^{+n}] [A^{-n}]} \quad 63$$

reliée à la constante thermodynamique par l'expression :

$$\log K^0 = \log K - \log f_{M^{+n}} - n \log f_{A^{-}} \quad 64$$

Nous avons dit que la chélation se manifestait par l'apparition d'une absorption caractéristique de l'espèce formée. Or, si l'on peut mesurer cette absorption, et c'est là le principe de la méthode, nous pouvons déterminer $[MA_n]$. Connaissant la quantité de métal totale introduite au départ et connaissant la quantité de métal chélaté par mesure d'absorption, on obtient par différence, $[M^{n+}]$ tandis que $[A^{-}]$ se calcule d'après la valeur du pH et des constantes de dissociation de l'agent chélatant. Toute la méthode repose donc sur la détermination de $[MA_n]$.

Or, on constate que pour une même quantité de métal en solution, l'absorption dépend du rapport ligand : métal et tend vers une limite d'autant plus rapidement que le chélate est plus stable. Ce rapport limite, dépendant d'ailleurs du pH qui règle la quantité d'ions $[A^{-}]$ en solution, correspond à la chélation totale du métal introduit, à l'erreur près amenée par la dissociation du chélate donnée par l'équilibre 61, mais qui se trouve réduite lorsque l'on opère pour un très grand excès d'agent chélatant (de 20 à 100 fois la quantité théorique). Il faut préciser que cette méthode n'est applicable que pour les complexes très stables.

En maintenant le rapport ligand : métal constamment supérieur au rapport limite, il devient alors possible, en variant la quantité de cation mise en œuvre, de tracer la courbe représentant la densité optique, prise au maximum d'absorption, en fonction de la concentration en cation introduit que nous admettons être totalement chélaté. Nous réalisons alors la courbe d'étalonnage spectrophotométrique de l'espèce formée, qui se traduit presque toujours par une droite vérifiant ainsi que la loi de BEER est suivie.

Il ne reste plus qu'à mesurer la densité optique d'une solution correspondant à un rapport ligand : métal compris entre le rapport stœchiométrique et le rapport limite. D'après la droite d'étalonnage, on mesure $[MA_n]$ par différence, on obtient $[M^{+n}]$ et connaissant le pH de la dite solution, on calcule $[A^-]$.

Cette méthode conduit à des constantes de stabilité voisines de celles obtenues par potentiométrie, quoique toujours légèrement supérieures. Elle n'est d'ailleurs rigoureusement valable que pour les complexes très stables pour lesquels l'équilibre 61 est totalement déplacé dans le sens de la formation du complexe. En outre cette méthode présente l'inconvénient des dosages indirects puisque l'on détermine $[M^{+n}]$ par différence entre la quantité initiale de métal et $[MA_n]$ mesurée expérimentalement en admettant que l'équilibre 61 est totalement déplacé vers la droite lors de l'étalonnage.

KORTUM (80) a pu remédier à ces inconvénients grâce à une méthode par approximations successives consistant à mesurer avec précision le coefficient d'extinction moléculaire du complexe formé, ce qui permet une mesure exacte de la quantité $[MA_n]$.

Pour cela, KORTUM introduit d'abord, pour la longueur d'onde λ où absorbe le complexe un coefficient d'extinction moyen, $\bar{\epsilon}$, défini par la relation :

$$D_{\lambda} = \bar{\epsilon} \cdot T_M \quad 65$$

où D_{λ} est la densité optique maxima de la solution se situant à la longueur d'onde λ et T_M la quantité de métal introduite initialement.

D'après la loi d'additivité des densités optiques :

$$D_{\lambda} = \bar{\epsilon} \cdot T_M = \epsilon_M [M] + \epsilon_{MA_n} [MA_n] \quad 66$$

ϵ_M et ϵ_{MA_n} étant respectivement les coefficients d'absorption moléculaire de l'ion métallique et du complexe formé.

En outre :

$$T_M = [M] + [MA_n] \quad 67$$

$$T_{HA} = [A^-] + n [MA_n] + [HA] \quad 68$$

En combinant les équations 66 et 67, on obtient :

$$\bar{\epsilon} \cdot T_M = \epsilon_M (T_M - [MA_n]) + \epsilon_{MA_n} [MA_n] \quad 69$$

d'où :

$$[MA_n] = \frac{\bar{\epsilon} - \epsilon_M}{\epsilon_{MA_n} - \epsilon_M} \cdot T_M \quad 70$$

Les équations 67 et 70 donnent :

$$[M] = T_M \frac{\epsilon_{MA_n} - \bar{\epsilon}}{\epsilon_{MA_n} - \epsilon_M} \quad 71$$

Si l'on introduit ces valeurs de $[M]$ et de $[MA_n]$ dans l'équation de définition de la constante de stabilité 63, nous obtenons alors :

$$K = \frac{\bar{\epsilon} - \epsilon_M}{\epsilon_{MA_n} - \bar{\epsilon}} \times \frac{1}{[A^-]^n} \quad 72$$

que l'on peut écrire encore sous la forme :

$$\frac{1}{K [A^-]^n} = \frac{\epsilon_{MA_n} - \bar{\epsilon}}{\bar{\epsilon} - \epsilon_M} = \frac{\epsilon_{MA_n} - \epsilon_M}{\bar{\epsilon} - \epsilon_M} - 1 \quad 73$$

et en divisant les deux membres de l'équation 73 par $\epsilon_{MA_n} - \epsilon_M$, on obtient :

$$\frac{1}{\bar{\epsilon} - \epsilon_M} = \frac{1}{K [A^-]^n} \cdot \frac{1}{(\epsilon_{MA_n} - \epsilon_M)} + \frac{1}{\epsilon_{MA_n} - \epsilon_M} \quad 74$$

Dans cette équation, nous pouvons, dans une première approximation calculer :

- $\bar{\epsilon}$ d'après l'égalité 65
- ϵ_M par une mesure de l'absorption d'une solution de sel métallique pur à la longueur d'onde λ et au même pH que la solution de complexe.
- ϵ_{MA_n} est déterminé comme plus haut :

on recherche le rapport $\frac{HA}{M}$ pour lequel la densité optique atteint un maximum ; l'équilibre 61 est alors totalement déplacé vers la droite et l'on peut écrire :

$$D_{\max} = \epsilon_{MA_n} \cdot T_M$$

- enfin $[A^-]$ est tiré des relations suivantes :
pour un monoacide



avec
$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$$

d'où
$$[HA] = \frac{[H^+]}{K_a} [A^-]$$

En outre
$$\begin{aligned} T_{HA} &= [A^-] + [HA] + n [MA_n] \\ &= [A^-] \left(1 + \frac{[H^+]}{K_a} \right) + n [MA_n] \end{aligned}$$

et
$$[A^-] = \left(T_{HA} - n [MA_n] \right) \frac{K_a}{[H^+] + K_a} \quad 75$$

En fin de compte pour plusieurs solutions de complexe à différentes concentrations en agent chélatant, on peut tracer la courbe des variations de $\frac{1}{\bar{\epsilon} - \epsilon_M}$ en fonction de $\frac{1}{[A^-]^n}$. Pour de grandes valeurs de $[A^-]$ cette courbe devient une droite dont l'ordonnée à l'origine donne

$$\frac{1}{\epsilon_{MA_n} - \epsilon_M} \text{ et la pente } \frac{1}{K} \cdot \frac{1}{\epsilon_{MA_n} - \epsilon_M}.$$

Cette première approximation nous fournit donc une valeur approchée K' de la constante du complexe et une nouvelle valeur approchée de ϵ_{MA_n} .

Dans une deuxième approximation, nous retraçons la courbe représentant l'équation 74 avec la valeur K' et la nouvelle valeur de ϵ_{MA_n} . Nous obtenons alors une droite dans tout le domaine des variations de $[A^-]$ et la nouvelle pente de la droite donne une nouvelle valeur K'' de la constante de stabilité du complexe.

Il n'est pas nécessaire de poursuivre indéfiniment les calculs : en effet, on est vite limité par l'erreur sur les valeurs des coefficients d'extinction tirés des mesures de densité optique. On peut estimer qu'après deux approximations la valeur K'' représente la constante de stabilité du complexe avec une très bonne précision.

I. 2. 3. - METHODE POLAROGRAPHIQUE.

C'est à LINGANE (89) que l'on doit l'application de la technique polarographique à l'étude des ions complexes en solution aqueuse. On observe que les potentiels de réduction des ions métalliques à l'électrode à gouttes sont déplacés, généralement vers des valeurs plus négatives par suite de la formation de complexes. L'étude quantitative de ce déplacement en fonction de la concentration en agent chélatant permet de déterminer la formule et la constante de dissociation de l'espèce formée.

La plupart des auteurs ayant utilisé la méthode de LINGANE, par exemple KEEFER (78), LAITINEN, ONSTOTT et BAILAR (83), G. THOMAS (142), pour n'en citer que quelques-uns, étudiaient la réduction du cation à

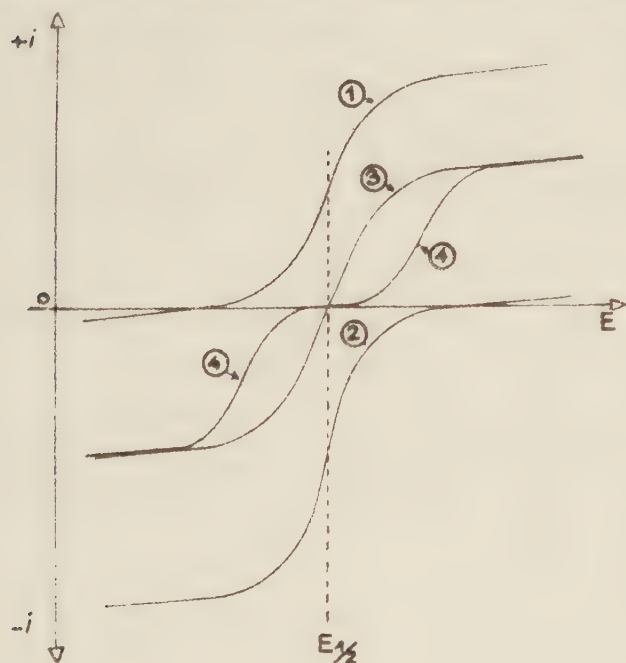
l'état d'amalgames. Dans notre cas particulier où nous nous occupons de valences inférieures de cations, nous avons utilisé la méthode de LINGANE appliquée à l'oxydation ou à la réduction d'une valence à une autre. Nos recherches sont donc analogues à celles de STACKELBERG et FREYHOLD (137) sur les oxalates ferreux et ferrique de PECSOK et MAVERICK (115) ainsi que BLUMER et KOLTHOFF (20) sur l'éthylènediaminetétracétate (EDTA) et le couple $Ti^{III} - Ti^{IV}$, de SCHWARZENBACH et ses collaborateurs (129)(131) sur l'EDTA et les valences inférieures du vanadium.

Principe de la méthode de LINGANE.

Le processus à l'électrode étant représenté par l'équilibre suivant :



les vagues obtenues pourront présenter diverses formes (Fig. 3) : la vague (1)



correspond à la réduction cathodique de la valence la plus élevée ; la vague (2) correspond à l'oxydation anodique de la plus basse valence ; la vague (3) correspond au polarogramme d'un mélange équimoléculaire des deux valences, et est appelée "vague mixte".

Cette vague, présentant le même potentiel de demi-vague que les vagues (1) et (2) montre que le processus est réversible. Si par contre on obtient une vague mixte présentant l'allure de la courbe (4) le processus n'est plus réversible. Cette méthode pour tester la réversibilité est particulièrement intéressante comme nous le constaterons dans l'exposé de nos mesures.

LINGANE montre que lorsque le processus de décharge à l'électrode est réversible, l'équation de la vague est donnée par l'expression suivante :

Figure 3.

$$E_{de} = E^o - \frac{0,0591}{n} \log \frac{[MA_q]^o}{[MA_p]^o} - \frac{p-q}{n} 0,0591 \log [A^-] \quad 77$$

ou E_{de} est le potentiel en chaque point de la vague, E^o le potentiel standard de la réaction 76, $[MA_p]^o$ et $[MA_q]^o$ les concentrations respectives (à la surface de l'électrode) des espèces complexes réduite et oxydée et $[A^-]$ la concentration en agent chélatant.

D'après l'équation d'ILKOVIČ^y, le courant de diffusion cathodique $(i_d)_c$ est proportionnel à la concentration de la forme oxydée du complexe

$$(i_d)_c = k_{Ox} [MA]_p \quad 78$$

De même, nous avons pour le courant anodique $(i_d)_a$

$$-(i_d)_a = k_{Red} [MA]_q \quad 79$$

Les variations des concentrations des formes réduites et oxydées à la surface de l'électrode étant proportionnelles au courant i , nous avons pour chaque valeur de i :

$$[MA_q]^o = [MA_q] + \frac{i}{k_{Red}} = \frac{i - (i_d)_a}{k_{Red}} \quad 80$$

et

$$[MA_p]^o = [MA_p] - \frac{i}{k_{Ox}} = \frac{(i_d)_c - i}{k_{Ox}} \quad 81$$

Si dans l'équation 77 on remplace $[MA_q]^o$ et $[MA_p]^o$ par les valeurs données par les équations 80 et 81.

$$E_{de} = E_o - \frac{0,0591}{n} \log \frac{k_{Ox}}{k_{Red}} - \frac{p-q}{n} \log [A^-] - \frac{0,0591}{n} \log \frac{i - (i_d)_a}{(i_d)_c - i} \quad 82$$

Cette relation générale est valable pour chaque vague, anodique, cathodique ou mixte. Nous pouvons alors tirer la valeur de $E_{1/2}$, lorsque $i = i_d$ dans la relation 82.

$$E_{1/2} = E^0 - \frac{0,0591}{n} \log \frac{k_{Ox}}{k_{Red}} - \frac{(p-q)}{n} \cdot 0,0591 \log [A^-] \quad 83.$$

Si l'on remarque que $E^0 - \frac{0,0591}{n} \log \frac{k_{Ox}}{k_{Red}}$ reste constant, on constate que la variation de $E_{1/2}$ en fonction de $\log [A^-]$ est représentée par une droite de pente $\frac{p-q}{n}$.

Dans le cas où nous connaissons la formule MA_q d'une des formes, nous pouvons ainsi facilement en déduire la formule MA_p de l'autre.

Les équations polarographiques de LINGANE sont surtout intéressantes lorsque le processus de décharge à l'électrode à goutte conduit à l'amalgame métallique. Dans ces conditions, on obtient directement la formule MA_p du complexe à partir de la pente de la courbe de $E_{1/2}$ en fonction de $\log [A^-]$. En développant les calculs, on peut également dans ce cas déterminer la constante de stabilité du complexe MA_p .

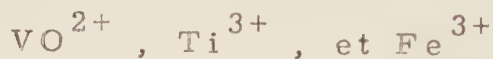
Dans le cas qui nous intéresse, où le processus de décharge à l'électrode s'effectue selon le schéma 76, on n'obtiendra que la différence $p-q$ et en poursuivant les calculs, seul, le rapport des constantes de stabilité pourra être déterminé.

Au cours de notre travail, nous n'avons pu appliquer cette méthode que dans le cas du sulfosalicylate de titane, caractérisé par un processus de décharge réversible.

CHAPITRE II .

TRAVAUX ANTERIEURS
ET
CONDITIONS EXPERIMENTALES.

II. 1. - TRAVAUX ANTERIEURS SUR



Il serait fastidieux de signaler ici tous les travaux effectués sur les ions que nous avons nous-même étudiés ; nous ne mentionnerons, parmi les résultats antérieurement obtenus, que ceux qui touchent directement notre étude, et tout particulièrement ceux qui concernent l'hydrolyse et la chélation par des agents chélatants voisins des nôtres.

II. 1.1. - ION VANADYLE.

L'hydrolyse de l'ion vanadyle a fait l'objet de plusieurs études montrant que cet ion donne les espèces hydroxylées VOOH^+ et $(\text{VO})_2(\text{OH})_2^{2+}$ suivant l'acidité et la concentration du cation.

La constante $K_1 = \frac{[\text{VO}(\text{OH})^+][\text{H}^+]}{[\text{VO}^{2+}]}$ a été trouvée par DUCRET

(43) égale à $10^{-4,77}$ à 20°C et à force ionique nulle. Le produit de solubilité K_{So} étant de $10^{-22,13}$. MEITES (103) à partir des données de JONES et RAY (75) indique $K_1 = 10^{-5,36}$ à 25°C sans préciser la force ionique. Enfin, ROSSOTTI et ROSSOTTI (124), à 25° et pour une force ionique de 3, calculent

$$K_1 = 10^{-6} \text{ et } \beta_{22} = \frac{[(\text{VO})_2(\text{OH})_2][\text{H}^+]^2}{[\text{VO}^{2+}]^2} = 10^{-6,88}$$

Au point de vue de sa chélation, l'ion vanadyle conduit à des complexes assez divers suivant l'agent chélatant.

SCHWARZENBACH et ses collaborateurs (129)(131) ont étudié les quatre valences du vanadium dans sa chélation avec l'acide éthylènediamine-tétracétique par la méthode polarographique. Dans le cas de l'ion vanadyle, on obtient le résultat suivant :

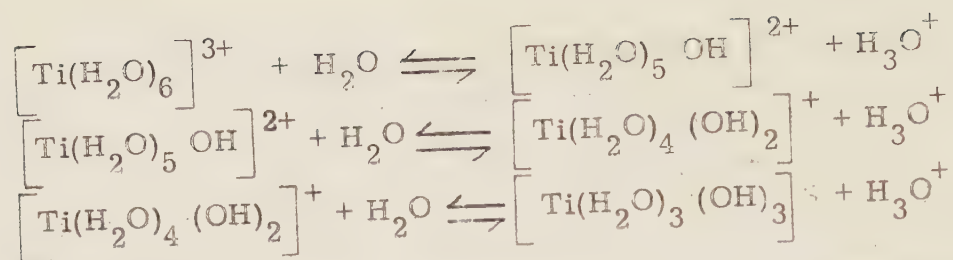


Les mêmes auteurs (131), toujours par polarographie calculent $\log K = 19,40$ pour le chélate VO^{2+} - Acide 1:2 diaminocyclohexane NNN'N' tétracétique. Signalons aussi un travail analogue de PECSOK et JUVET (114).

ROBTELSKY et HEITNER (21) obtiennent un composé renfermant un vanadyle pour deux molécules d'aldéhyde salicylique ; de même, selon BHATTACHARYA et BANERJEE (15), l'ion vanadyle fixerait deux ions salicyliques. Au contraire CHABEREK (32) montre qu'il n'existe qu'une molécule d'acide sulfosalicylique par ion vanadyle. A des pH plus élevés, le composé VOY obtenu fixerait un ion hydroxyle. Signalons dès maintenant que nous n'avons eu connaissance de cette dernière publication qu'à la fin de notre travail sur le sulfosalicylate de vanadyle. Comme nous le verrons plus loin, nos propres résultats confirment parfaitement les conclusions de cet auteur.

II. 1.2. - ION TITANE TRIPOSITIF.

Mise à part la préparation de TiCl_3 anhydre faisant l'objet de très nombreuses publications, l'étude des solutions aqueuses de Ti^{3+} a été rarement envisagée. L'influence de la concentration en ion hydrogène, de la dilution et de la température, sur l'hydrolyse et l'oxydation du trichlorure de titane a été étudiée par GUTBER et OTTENSTEIN (60) de même que par HEYDWEILLER (65), mais ces auteurs se sont limités à des observations et à des conclusions qualitatives. MOROZOV et TOPTUIGINE (105) font une étude tensimétrique des solutions aqueuses de TiCl_3 et concluent à la formation d'un ion hexahydraté $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, résultat identique obtenu par HARTMANN et SCHLÄFER (63). D'après des mesures de conductibilité, ces derniers montrent que pour $[\text{Ti}^{3+}] < 5 \cdot 10^{-2}$, l'ion hexahydraté s'hydrolyserait selon les équilibres :



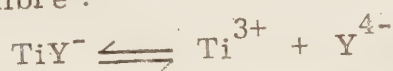
Ces auteurs attribuent à cette hydrolyse la non-obéissance à la loi de BEER des solutions aqueuses de TiCl_3 .

Tout récemment PECSOK et FLECHTER (113) ont déterminé, à partir de titrations potentiométriques, $\log K_1 = 12,71$ à 25°C et $\mu = 0$, K_1 étant la première constante d'hydrolyse = $\frac{[\text{Ti}(\text{OH})^{2+}]}{[\text{Ti}^{3+}][\text{OH}^-]}$.

Ces auteurs montrent également qu'au delà de $\text{pH} = 4$ il se forme des composés polynucléaires hydroxylés et que Ti^{3+} et Fe^{3+} présentent des constantes d'hydrolyse très voisines ($\log K_1 = 11,8$ pour Ti^{3+} et $\log K_1 = 11,6$ pour Fe^{3+} à 25°C et $\mu = 0,01$).

L'étude de la formation de chélates est très rarement signalée. PFLUGMACHER - CARDUCK - ZUCKETTO (121) étudient le comportement de TiCl_3 vis-à-vis de l'acétylacétone et donnent au composé obtenu la formule $[\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3 \text{Cl}]_2$, tandis que CHAKRAWARTI (35) obtient le composé bleu foncé $\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ se transformant en quelques heures en un produit jaune d'oxydation $\text{TiO}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ soluble dans l'eau.

YASINSKENE et YATSIMIRSKII (156) comparent Fe^{III} , Ti^{III} , V^{III} et Mn^{III} dans leur chélation avec l'urée et obtiennent des composés de formule $\text{M}(\text{CON}_2\text{H}_4)^{3+}$. BLUMER et KOLTHOFF (20) puis PECSOCK et MAVERICK (115) étudient, par polarographie, la chélation du titane tripositif par l'acide éthylènediaminetétracétique (Y) et montrent la formation du composé TiY^- suivant l'équilibre :



dont la constante K aurait pour valeurs respectives : $5 \cdot 10^{-22}$ (115) et $2 \cdot 10^{-18}$ (20).

Enfin, la chélation du titane tripositif par l'acide sulfosalicylique donne un composé dont le spectre d'absorption a été établi par PESHKOVA et KIM KHEN RAK (119) sans aucune détermination de formule. Une étude polarographique récente (81) laisse entrevoir la possibilité de formation d'un composé du type TiY^+ . Nous verrons, au cours des chapitres suivants, que nous avons pu vérifier cette hypothèse.

II. 1.3. - ION FERRIQUE.

Les travaux relatifs à l'ion ferrique sont extrêmement nombreux tant au point de vue de son hydrolyse qu'au point de vue de sa chélation. L'ensemble des publications sur ce sujet se trouve rassemblé dans les Tables de constantes de stabilité de BJERRUM - SCHWARZENBACH et SILLEN (18).

Nous avons retenu pour notre travail les valeurs des constantes d'hydrolyse déterminées par PERRIN (118) à 20°C et dans un milieu de perchlorate de sodium 1 M. Ces valeurs sont :

$$K_1 = \frac{[\text{Fe}(\text{OH})^{2+}] [\text{H}^+]}{[\text{Fe}^{3+}]} = 1,8 \cdot 10^{-3}$$

$$\beta_2 = \frac{[\text{Fe}(\text{OH})_2^+] [\text{H}^+]^2}{[\text{Fe}^{3+}]} = 8,9 \cdot 10^{-7}$$

Pour les concentrations utilisées lors de nos mesures ($\leq 10^{-3}$ M en Fe^{3+}) nous avons pu négliger le phénomène de dimérisation de l'espèce $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ et de ce fait supprimer la valeur $\beta_{22} = 1,4 \cdot 10^{-3}$ dans les expressions de détermination des constantes de stabilité.

Du point de vue de sa chélation, l'ion ferrique a été abondamment étudié et il n'est pas un agent chélatant actuellement connu qui n'ait été mis en réaction avec cet ion.

Dans le cas de l'acide picolique, THOMAS (142) a déterminé par la méthode potentiométrique de BJERRUM le logarithme de la constante de stabilité $\log K_3 = 16,03$ pour le composé FeA_3 . Cet auteur a isolé à l'état solide ce complexe par cristallisation en milieu acide tandis qu'en milieu alcalin le produit obtenu répond à la formule $\text{FeA}_2(\text{OH})$. Récemment ANDE-REGG (5), par mesure de potentiel d'oxydo-réduction, montre que suivant les concentrations des réactifs et suivant le pH, on forme une série de composés hydroxylés ou non : FeA , FeA_2 et FeA_2OH , ce dernier se dimérisant pour des concentrations en fer supérieures à 10^{-3} M.

La réaction de l'acide sulfosalicylique avec l'ion ferrique a été beaucoup plus étudiée depuis que THIEL et PETER (141) l'ont utilisée pour doser cet ion. On ne compte pas moins de douze publications sur ce sujet (2)(7)(36)(53)(54)(79)(82)(100)(101)(110)(150)(151). Tous ces auteurs s'accordent pour mettre en évidence trois complexes, successivement violet, rouge puis jaune au fur et à mesure que le pH augmente, et si pour le premier composé violet la formule FeA a été maintes fois démontrée par la méthode de JOB, il n'en va pas de même pour les deux autres.

FOLEY - ANDERSON (53) laissent entrevoir une extrême complexité des phénomènes au delà de pH 2,38, c'est-à-dire au moment où commence à se former le deuxième composé rouge, et leurs essais d'application de la méthode de JOB sont restés sans résultat du fait de l'hydrolyse de Fe^{3+} et de la formation d'hydroxyde. Ces auteurs pensent que le complexe jaune obtenu à pH élevé est une forme hydroxylée de l'ion ferrique. BANKS - PATTERSON (7) ont étudié plus attentivement par la méthode polarographique ce dernier complexe jaune et concluent à un composé renfermant trois molécules d'acide sulfosalicylique pour un ion Fe^{3+} .

Pour le deuxième complexe rouge, aucun auteur n'établit véritablement sa formule, bien que la plupart des travaux cités laissent supposer que celle-ci serait FeA_2 , intermédiaire entre FeA et FeA_3 . VAREILLE (151) pense à juste titre que la présence de points isosbestiques sur les courbes d'absorption de ces trois espèces successives constitue une preuve favorable à cette hypothèse et l'ensemble des travaux portent beaucoup plus sur la mise au point de méthodes spectrophotométriques (2)(36)(101)(150) ou potentiométriques (2)(100) de détermination des constantes de stabilité que sur la détermination des formules exactes. Il faut remarquer cependant que les différents résultats ainsi obtenus conduisent à des valeurs de constantes tout à fait comparables lorsqu'on admet les formules FeA , FeA_2 et FeA_3 . Cette concordance est due au fait que, exceptés FOLEY et ANDERSON (53), les auteurs précédemment cités utilisent des conditions expérimentales voisines pour lesquelles l'agent complexant est en très gros excès par rapport au fer. Nous verrons qu'il n'en est plus de même et que les espèces formées ne se laissent plus représenter par des formules aussi simples lorsque le métal et le "ligand" sont en proportions voisines de la stœchiométrie.

II. 2. - CONDITIONS EXPERIMENTALES.

Nous intéressant tout particulièrement à des valences inférieures de cations métalliques, s'oxydant facilement et souvent rapidement à l'air, (tout spécialement dans le cas de Ti^{III}), il ne pouvait être question d'effectuer des mesures dans les conditions habituelles. Nous nous sommes très vite rendu compte en effet que notre étude ne pouvait aboutir à des résultats reproductibles et valables que si nous évitions tout phénomène d'oxydation au cours des manipulations.

La littérature signale, à propos des réactifs sensibles à l'action oxydante de l'air de nombreux appareils de manipulation à l'abri de l'oxygène. Ainsi MEILER (102) décrit une burette à atmosphère inerte pour conserver des solutions de TiCl_3 . Mais la plupart des dispositifs proposés ne sont conçus que pour un type d'expérience : dosage immédiat ou préparation d'un composé dans un appareil sous vide.

Dans notre cas, nous devions effectuer à la fois des dosages, des prélèvements, des dilutions et souvent des mélanges de nombreux réactifs. Il fallait donc pouvoir disposer d'une très grande souplesse dans les manipulations. C'est pour cette raison que nous avons décidé d'opérer dans une grande enceinte inerte, nous laissant une liberté de mouvement relativement grande en utilisant le type de boîte à gants que les études sur les produits radio-actifs ont rendu classique.

II. 2.1. - APPAREILLAGE.

II. 2.1.1. - CAISSE ETANCHE.

Toutes les fois que cela fut nécessaire, nous avons effectué nos manipulations en caisse étanche, sous atmosphère d'azote. La figure 4 présente l'installation utilisée : une caisse parallélépipédique (1) à parois de plexiglas, munie d'une arrivée d'azote (3) et d'une sortie (4) sur un barboteur à mercure renferme tous les appareils et les produits destinés à la manipulation. Un sas à vide (2) permet l'introduction et l'extraction de ceux-ci sans "casser" l'atmosphère inerte de la caisse. Un robinet à trois voies (5) permet d'envoyer l'azote soit dans la caisse par l'intermédiaire de la vanne (3) soit dans le sas au moyen de la vanne (9). L'azote R. est maintenu dans la caisse

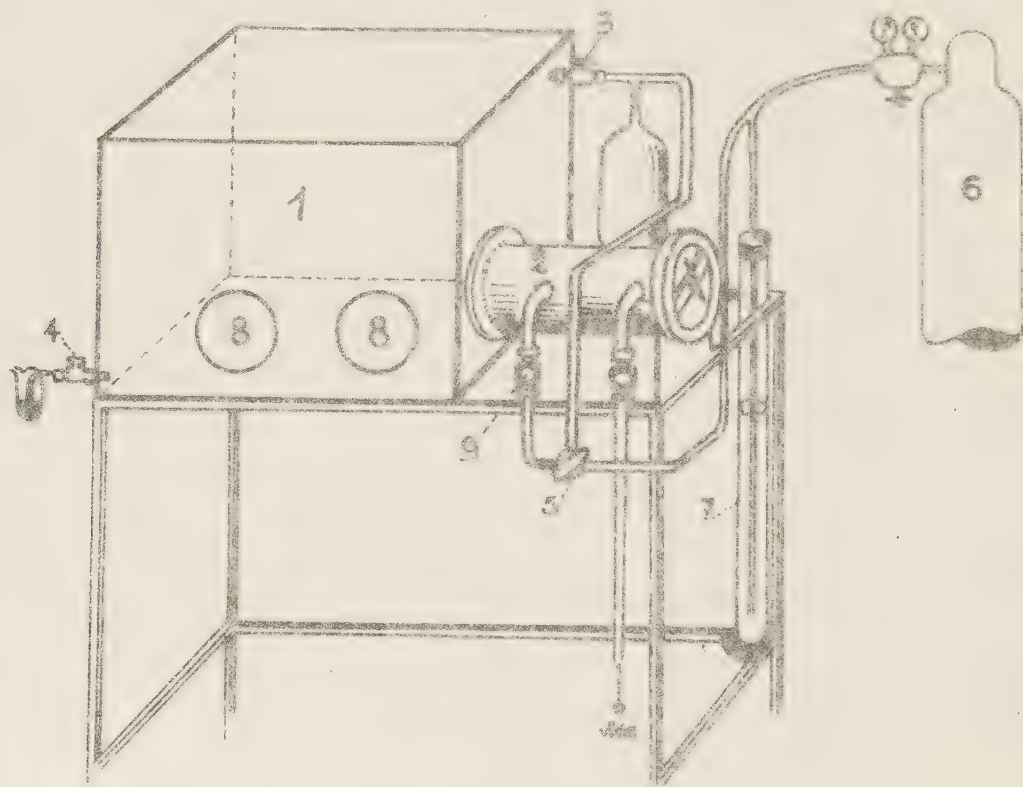


Figure 4.

sous une certaine pression grâce à une valve à huile de paraffine (7) . Cette valve permet en outre d'assurer un équilibre rapide de pression, lorsque, en introduisant les mains gantées par l'intermédiaire des orifices (8) , on provoque une diminution brusque du volume intérieur.

Pour mettre la caisse en atmosphère inerte, nous éliminons l'air contenu en gonflant, à l'intérieur de l'enceinte, un ballon qui pouvait occuper tout le volume de la caisse (nous utilisons à cet effet l'enveloppe d'un ballon sonde), la vanne (3) assurant le départ de l'air, tandis que le gonflage s'effectuait par la vanne (4) débarrassée du barboteur à mercure. Puis, nous dégonflions le ballon par la sortie (4) en admettant un courant d'azote dans la caisse par la vanne (5) . Après "dilution et rinçage" de l'atmosphère plusieurs fois de suite, nous avons pu vérifier que la teneur en oxygène dans la caisse était de l'ordre de 1/10.000 en volume en utilisant la méthode de dosage indiquée par VAN STRATEN (148) et dont le principe est le suivant. Dans un récipient de verre d'environ 1 litre, contenant une solution diluée de $MnCl_2$, on place un tube à paroi mince contenant une solution alcaline de KI . Après désaération du récipient et des deux réactifs, on admet le gaz à analyser par un dispositif manométrique et on mélange les deux réactifs. Lorsque gaz et réactifs ont été suffisamment en contact, on ajoute de l'acide chlorhydrique et l'iode libéré est titré par le thiosulfate.

Pour chacune des méthodes physico-chimiques que nous devions mettre en œuvre, nous avons dû adopter un processus expérimental particulier, toujours dans le but de soustraire les solutions préparées à l'action oxydante de l'air.

Nous avons dû renoncer à effectuer les mesures dans la caisse étanche elle-même, du fait de l'exiguïté de cette enceinte réservée seulement aux opérations de préparation des solutions. Celles-ci étaient ensuite extraites de la boîte à gants, dans des appareils étanches adaptés à chaque mesure, que nous allons décrire.

II. 2.1.2. - MESURES POTENTIOMETRIQUES.

Nous avons deux types de mesures potentiométriques à effectuer :

- d'une part des courbes de neutralisation dans un grand domaine de pH (de 1 à 14) destinées seulement à nous renseigner sur l'allure du phénomène de chélation dans son ensemble, c'est-à-dire à observer différents sauts correspondant à la formation des divers chélates et en outre à mesurer les écarts entre ces sauts en vue d'obtenir le nombre d'ions hydroxyle fixés par atome métallique (méthode de CHABEREK).

- d'autre part, dans un domaine plus restreint de pH, des courbes de neutralisation précises destinées à l'application de la méthode de BJERRUM.

Pour ces deux types de mesures, nous disposons de deux appareils parfaitement adaptés.

Dans le premier cas, nous avons utilisé le potentiographe enregistreur METROHM E 336 ; ce millivoltmètre enregistre les variations de pH, la soude étant délivrée en continu par une burette à piston à pointe immergée dans le liquide titré, avec accouplement rigide entre l'avance du piston et l'avance du papier d'enregistrement (format 420 x 297 mm). Nous disposons de trois gammes de mesure pour la déviation totale de l'enregistreur assurant une précision de 0,2 % ($0 < \text{pH} < 5$; $5 < \text{pH} < 10$; $10 < \text{pH} < 14$). Les vitesses d'enregistrement liées aux vitesses d'écoulement de la burette à piston pouvaient varier entre 2 et 80 minutes pour un volume de 10 ml. Pour tous nos enregistrements, nous avons opéré sur la graduation 2 correspondant à une vitesse d'environ 1 minute par ml. Cet appareil, muni d'une électrode combinée UX METROHM en verre au lithium, permet des mesures précises jusque dans le domaine alcalin. L'étalonnage de l'électrode se faisait, au préalable, au moyen du tampon à pH = 3,57 (tartrate acide de potassium en solution saturée).

Le même appareil permet également le tracé de la courbe potentiométrique dérivée, que nous avons utilisé pour l'étalonnage des solutions d'agent chélatant.

Dans le second cas, nous avons préféré utiliser le millivoltmètre TACUSSEL donnant des mesures, point par point, plus précises à la condition d'attendre, entre chaque point, la stabilité du potentiel. Cet appareil, muni d'une électrode en verre et d'une électrode de référence au calomel à KCl saturé, nous a donné une précision de 3/100 d'unité pH, la distribution de soude se faisant au moyen d'une microburette de 3 ml au 1/100.

Dans les deux cas, nous opérions de la façon suivante :

On effectuait en caisse étanche le mélange contenant la solution de sel métallique, la solution d'agent chélatant et éventuellement la solution d'acide initial, dans une cellule schématisée sur la figure 5 : le récipient, hermétiquement clos, était extrait de la caisse. Rapidement, on adaptait une circulation d'azote au moyen des tubulures doubles (1) (arrivée et départ de l'azote), puis les électrodes (2) et (3) et enfin, la pointe de burette (4). L'agitation était réalisée magnétiquement.

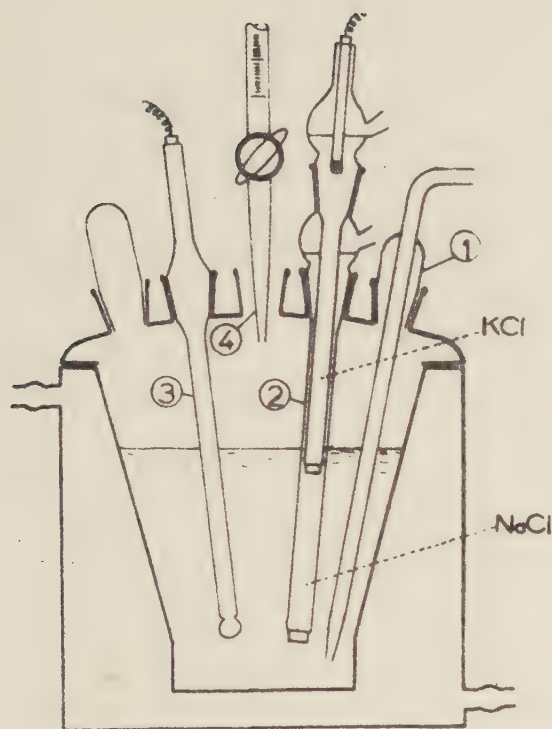


Figure 5.

L'enregistrement des courbes potentiométriques avec le potentiographe METROHM ne demandant que quelques minutes, nous avons utilisé, pour le barbotage de l'azote R non purifié. Par contre, dans le cas des courbes potentiométriques tracées point par point au millivoltmètre TACUSSEL, la durée des mesures pouvait dépasser deux heures : nous avons donc dû employer de l'azote purifié sur four à cuivre et saturé en eau à la température ambiante.

L'étalonnage des pH s'effectuait par mesure de la force électro-motrice de mélanges tampons indiqués par JÖRGENSEN (76). Les solutions de base, pour ces mélanges, étaient préparées à partir de produits MERCK, spécialement préparés d'après SÖRENSEN ou CLARK et LUBS. Nous vérifiions pour chaque courbe d'étalonnage que la pente :

$$\frac{\Delta \text{f. e. m.}}{\Delta \text{pH}}$$

$$\Delta \text{pH}$$

était en accord avec la valeur théorique $\frac{RT}{nF}$ pour la température ambiante au moment de la titration.

La titration se faisait avec de la soude normale délivrée par une microburette de 3 ml, graduée au 1/100 pour un volume final de 100 ml de façon à négliger les variations de volume de la solution au cours de la neutralisation.

Remarque: Dans certaines expériences (pour les sulfosalicylates métalliques), nous avons maintenu une force ionique constante de valeur 1 au moyen de perchlorate de sodium ou de nitrate d'ammonium. Nous avons dû alors utiliser dans le cas du perchlorate de sodium une électrode au calomel à KCl saturé, munie d'un pont de NaCl saturé pour éviter la précipitation du perchlorate de potassium au niveau de la pastille poreuse de l'électrode.

En outre, dans ces milieux de force ionique 1, nous avons tenu compte du potentiel de jonction liquide et du coefficient d'activité des ions

hydrogène en effectuant un étalonnage dans les conditions suivantes :

Le potentiomètre était d'abord étalonné avec les solutions tampon citées plus haut. Puis avec le même couple d'électrodes, on notait les valeurs des potentiels lus en fonction de la concentration en acide perchlorique ajoutée au moyen d'une microburette dans 100 ml de solution thermostatée à 25°C de NaClO_4 1 M. Cet étalonnage nous permettait de relier directement les indications du potentiomètre aux concentrations en ions hydrogène.

II. 2.1.3. - MESURES POLAROGRAPHIQUES.

Nous avons utilisé un polarographe manuel A.O.I.P. à inscription manuelle, système du BELLAY, sur papier transparent quadrillé au millimètre (40 x 40 cm). L'échelle des tensions, de 0,25 volt/dm, nous a permis une mesure de l'intensité du courant de diffusion tous les 5 mV pour des déplacements de 2 mm. L'échelle des intensités employée était de $16 \cdot 10^{-9}$ ou $25 \cdot 10^{-9}$ Ampère/mm. Les courants étaient corrigés par soustraction du courant dû à l'électrolyte support.

La cellule était celle de la maison M.E.C.I. composée d'une électrode à goutte de mercure et d'une électrode de référence au calomel à KCl saturé reliée à la solution par un pont de gélatine.

Toujours pour éviter l'oxydation au cours du relevé de la courbe polarographique, nous avons utilisé la méthode suivante : en caisse étanche, la solution de chélate était versée dans le récipient A (Fig. 6) ; puis bouché, l'ensemble (1) était extrait de la caisse et fixé sur la cellule polarographique (2) au moyen d'un raccord en chlorure de polyvinyle. On faisait alors circuler l'azote dans la tubulure inférieure de A (par B et C) et dans la cellule qui se trouvait purgée de son air ; au bout d'une dizaine de minutes, au moyen des robinets B et C, on exerçait une pression d'azote sur la solution en A qui s'écoulait par le robinet à trois voies C vers la cellule (2). On laissait couler un peu de solution par la tubulure latérale D pour bien rincer la cellule. Puis, après avoir bouché D, on fermait C et l'on pouvait alors tracer le polarogramme.

Pour tous les polarogrammes tracés, nous avons toujours opéré avec une vitesse de chute de 1 goutte de mercure toutes les trois secondes.

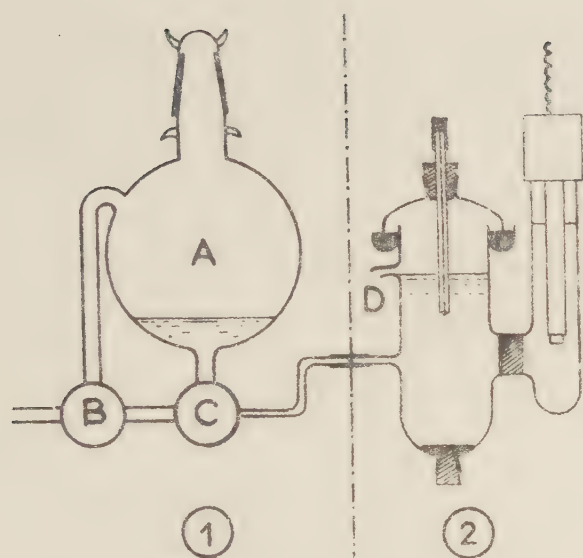


Figure 6.

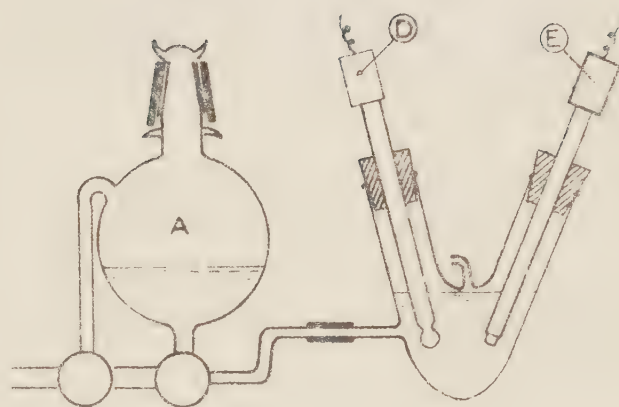


Figure 7.

II. 2.1.4. - MESURES SPECTROPHOTOMETRIQUES.

Les mesures spectrophotométriques furent effectuées au moyen du spectrophotomètre enregistreur LERES à double faisceau, muni d'une lampe à hydrogène pour le domaine de 205 à 350 m μ et d'une lampe à filament tungstène pour le domaine 350 m μ à 2,5 μ . Les cuves bouchées, en silice (épaisseur 1 cm) pour le domaine ultra-violet ou en verre (2 et 5 cm) pour le domaine visible étaient simplement remplies avec la solution à étudier en caisse étanche, puis bouchées avec soin, extraites de cette enceinte et enfin introduites dans le spectrophotomètre.

Pour mesurer le pH des solutions étudiées par spectrophotométrie, nous avons utilisé un dispositif expérimental analogue à celui exposé ci-dessus pour le remplissage à l'abri de l'air de la cellule polarographique. Le récipient A (Fig. 7) recevait en caisse étanche, une partie de la solution (l'autre partie étant placée dans la cuve de spectrophotométrie). A l'extérieur de la caisse, cette solution était transvasée, comme nous l'avons signalé plus haut, dans une cellule en V de faible volume (20 ml environ), muni des électrodes en verre D et au calomel E.

II. 2.2. - PREPARATION ET DOSAGE DES REACTIFS.

=====

La préparation de solutions contenant des réactifs aussi réducteurs que TiCl_3 nécessitait l'absence de toute trace d'oxygène et en particulier de l'oxygène dissous dans l'eau distillée. Nous avons donc été amené à désaérer l'eau bi-distillée que nous utilisions par ébullition et refroidissement sous courant d'azote R.

Signalons également que la verrerie graduée utilisée pour toutes nos mesures étaient des étalons PROLABO.

II. 2.2.1. - SOLUTIONS DE TiCl_3 .

Nous avons dû renoncer à utiliser les solutions commerciales de TiCl_3 à 15 % qui contiennent des quantités notables de Ti^{IV} et d'autres impuretés (du zinc spécialement). La méthode préconisée par BARKSDALE (9) consistant à isoler un sel pur de formule $\text{TiCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, mais très sensible à l'air, en faisant cristalliser ce composé à partir des solutions commerciales saturées en acide chlorhydrique, s'est avérée fastidieuse et peu sûre. Notre point de vue est d'ailleurs confirmé par le travail de HARTMANN-SCHLÄFER et HANSEN (64) qui aboutissent à la même conclusion et préfèrent comme nous préparer TiCl_3 anhydre (par réduction de TiCl_4 au moyen de l'hydrogène) que l'on dissout ensuite pour obtenir des solutions correctes en TiCl_3 .

Nous avons donc utilisé du TiCl_3 anhydre, préparé selon la méthode de SCHUMB - SUNDBSTRÖM (127), par réduction de TiCl_4 pur à 600° par l'hydrogène. Ce produit conservé sous argon, présente d'excellentes garanties analytiques. La faible quantité de TiCl_2 , formée au cours de la réduction, se trouve oxydée en TiCl_3 lors de la dissolution dans l'eau (111). (53)

Pour préparer une solution de TiCl_3 de titre connu, on prélevait, en caisse étanche, une certaine quantité de TiCl_3 anhydre que l'on sortait de la caisse dans un petit flacon de verre bouché hermétiquement et taré au préalable. La pesée effectuée, le flacon était à nouveau introduit dans la caisse, muni d'une pince à vis pour éviter que le bouchon ne sautât lors de la mise sous vide du sas. On dissolvait ensuite TiCl_3 dans une quantité connue d'acide chlorhydrique 2 N, pour éviter l'hydrolyse du sel. Après dissolution, on diluait au ballon jaugé avec l'eau distillée désoxygénée. On effectuait alors le dosage, signalé plus loin, donnant le titre exact en Ti^{3+} .

Pendant toute la durée des manipulations, cette solution était conservée dans la caisse étanche. Malgré cette précaution, le pouvoir réducteur de la solution diminuait en fonction du temps du fait de l'oxydation photochimique du Ti^{3+} observée par HARTMANN - SCHLÄFER (63) et signalée par de nombreux auteurs pour le Fe^{2+} et le Cr^{II} (71), par exemple. Nous avons donc préféré, pour plus de sécurité, utiliser des solutions de titane fraîchement préparées.

Dosage des solutions de Ti^{III} .

Parmi les nombreuses méthodes signalées dans la littérature, nous avons utilisé l'oxydation de l'ion Ti^{III} par les sels ferriques en dosant la quantité d'ions ferreux formés par le bichromate en présence de diphénylamine sulfonate de baryum.

En caisse étanche, nous prélevions dans une fiole de 500 ml, 25 ml de solution de Ti^{III} environ M/30, préparée comme il est indiqué plus haut. On ajoutait 25 ml d'une solution concentrée d'alun ferrique. La fiole était ensuite sortie de la caisse. On ajoutait de l'acide phosphorique concentré jusqu'à décoloration, puis 5 ml d'acide sulfurique concentré. On diluait à 250 ml, puis après avoir ajouté 5 gouttes de diphénylamine sulfonate de baryum, on dosait par une solution N/10 de bichromate de potassium. Le virage du vert au violet s'effectue à la goutte.

La précision de ce dosage avait été au préalable contrôlée en dosant, par la méthode de RAHM (123), des quantités connues de TiO_2 très pur réduit en $TiCl_3$, au moyen de l'aluminium extra pur en milieu chlorhydrique sous atmosphère de gaz carbonique. La concordance des résultats obtenus atteignait 0,1 %.

II. 2.2.2. - SOLUTIONS DE VANADYLE.

Dans ce cas également, nous n'avons pas utilisé les sels commerciaux. Nous avons préparé les solutions de perchlorate de vanadyle par une méthode préconisée par YOST et CLAUSEN (158).

Une certaine quantité de V_2O_5 (40 g environ) est additionnée de 70 ml d'acide perchlorique concentré; puis on fait passer un courant de H_2S pendant environ cinq heures: la solution prend une teinte bleue, caractéristique du vanadyle, mais reste trouble par suite du soufre précipité et du V_2O_5 non réduit. On ajoute alors de la bourre de papier filtre et on fait bouillir

pendant une heure sous courant d'azote pour éliminer H_2S . Puis on filtre à chaud. On obtient alors une solution bleue limpide que l'on titre comme il est indiqué plus loin.

Nous devons signaler ici que, contrairement au Ti^{3+} , il n'est pas nécessaire de prendre, pour VO^{2+} , des précautions expérimentales aussi strictes vis-à-vis de l'oxygène. Les solutions de VO^{2+} ne s'oxydant que très peu et très lentement au dessous de $\text{pH} = 2$, on pourra s'abstenir de travailler en caisse étanche ; ces précautions seront par contre observées toutes les fois qu'on sera amené à travailler à des pH supérieurs à 2.

Dosage des solutions de VO^{2+} .

La littérature indique de nombreuses méthodes de dosage de l'ion VO^{2+} . Nous avons repris la méthode utilisée par DUCRET (43). Elle consiste à oxyder VO^{2+} en V^{5+} par le permanganate, en léger excès éliminé ensuite par NaN_3 , et à réduire le V^{5+} en VO^{2+} par les sels ferreux en suivant le potentiel.

Dans un bécher de 250 ml; on verse 10 ml de solution de sel de vanadyle environ N/10, puis on ajoute 10 ml de H_2SO_4 concentré, 10 ml de H_3PO_4 concentré et enfin une solution de permanganate de potassium goutte à goutte jusqu'à persistance de la coloration rose. Puis on porte à l'ébullition en ajoutant encore quelques gouttes de permanganate jusqu'à coloration rose. A la solution refroidie, on ajoute 5 ml d' H_2SO_4 concentré, 5 à 6 gouttes d'azoture de sodium à 10 % ; on dilue à 100 ml environ et on dose par une solution de sel de MOHR (préalablement titrée par le bichromate de potassium en présence de diphénylamine sulfonate de baryum) en suivant le potentiel au millivoltmètre TACUSSEL. Pour connaître l'acidité initiale de cette solution, il suffit de tracer la courbe potentiométrique de neutralisation par la soude; la variation de potentiel correspondant à la neutralisation de l'acidité est suffisamment distincte de celle correspondant à la précipitation de l'hydroxyde de vanadyle, pour déterminer la concentration en acide perchlorique initial.

II. 2.2.3. - SOLUTIONS DE FER.

Les solutions de sel ferrique étaient obtenues par dissolution d'alun ferrique PROLABO dans une solution titrée d'acide sulfurique. Le titre en ion ferrique était obtenu en réduisant par un léger excès de SnCl_2 , détruit ensuite par HgCl_2 , puis en dosant des ions ferreux formés par le bichromate de potassium en présence de diphénylamine sulfonate de baryum.

Nous avons surtout utilisé des solutions de perchlorate ferrique préparées par redissolution dans l'acide perchlorique de l'hydroxyde ferrique précipité par l'ammoniaque à partir d'alun ferrique. Le fer était dosé selon le principe de dosage ci-dessus et l'acidité déterminée par potentiométrie : la précipitation par la soude de l'hydroxyde ferrique était suivie potentiométriquement ; l'acidité initiale était obtenue par différence entre la consommation de soude au point d'équivalence et la consommation de soude nécessaire à la formation de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (titre en fer déterminé préalablement).

II. 2.2.4. - SOLUTIONS D'ACIDE PICOLIQUE.

Cet agent chélatant, encore rare dans le commerce, a été préparé par la méthode classique d'oxydation de la méthyl 2-pyridine, en milieu aqueux, par le permanganate de potassium, mise au point par BLACK - DEPP et CORSON (19) et également utilisée par THOMAS (142). Rappelons brièvement, qu'une fois l'oxydation terminée, le bioxyde de manganèse formé et filtré, le filtrat acidifié par HCl jusqu'au point isoélectrique de l'acide picolique (environ pH 3,2) et enfin concentré. L'eau est ensuite éliminée par une distillation eutectique avec du benzène qui est recyclé. Le chlorure de potassium insoluble est filtré à chaud tandis que l'acide picolique cristallise par refroidissement de la solution benzénique.

Après trois recristallisations dans le benzène, le produit est pur d'après les résultats de THOMAS (142). Le composé blanc obtenu est très soluble dans l'eau.

La solution aqueuse d'acide picolique a été dosée potentiométriquement par la soude N/10.

II. 2.2.5. - SOLUTIONS D'ACIDE SULFOSALICYLIQUE.

L'acide sulfosalicylique utilisé était le produit de PROLABO à 0,5 % d'acide salicylique. Les solutions obtenues par dissolution du produit cristallisé étaient dosées par dosage potentiométrique à la soude N/10.

II. 2.2.6. - SOLUTIONS D'ALDEHYDE SALICYLIQUE.

L'aldéhyde salicylique PROLABO était d'abord distillé sous 5 mm de mercure (point d'ébullition 102°C). Seul le cœur de distillation était retenu.

Très peu soluble dans l'eau, le composé était d'abord dissous dans l'alcool puis cette solution alcoolique était diluée avec de l'eau.

Aux concentrations employées (de l'ordre de 10^{-2} M) la dissolution de l'aldéhyde salicylique était complète dans un mélange eau-alcool à 10 % d'alcool .

CHAPITRE III.

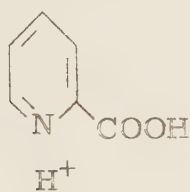
STRUCTURE DE L'ACIDE

PICOLIQUE.

III. 1. - INTRODUCTION ET TRAVAUX

ANTERIEURS.

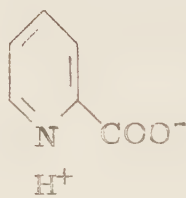
L'acide picolique, ou acide pyridine carboxylique-2, se présente vraisemblablement sous plusieurs formes en solution aqueuse. G. THOMAS (142), EVANS et coll. (50), JELLINEK (73) ont signalé l'existence de quatre formes possibles déduites de l'examen des spectres ultra-violet.



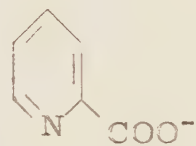
(1)



(2a)



(2b)

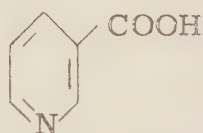


(3)

La forme (1) prédomine en milieu acide, tandis qu'en milieu alcalin apparaît la forme (3). Au point isoélectrique, l'acide pourrait être représenté par les formules (2a) et (2b), c'est-à-dire sous forme de molécule entière (2a) ou d'ion dipolaire (2b) appelé aussi "zwitterion".

Si l'existence des formes (1) et (3) est indiscutable, par contre les espèces présentes au point isoélectrique ont fait l'objet de nombreuses controverses.

En effet, HUGUES, JELLINEK et AMBROSE (67), étudiant l'acide nicotique, isomère de l'acide picolique,



établissent, à la suite d'une étude sur la basicité de l'atome d'azote du cycle pyridinique, que cette molécule n'est pas dipolaire en solution aqueuse. EVANS, HERINGTON et KYNASTON (50) soutiennent cette opinion tandis que JAFFE (72) en appliquant l'équation de HAMMETT (62) conclut que les acides pyridine-carboxyliques existent principalement sous forme d'ions dipolaires (2b) avec seulement 2 à 10% d'espèce non chargée. De même, GREEN et TONG (59) montrent que, d'après la comparaison des spectres ultra-violets des trois acides (picolique, nicotique et isonicotique) de leurs esters méthyliques à différents pH et de leurs N-méthylbétaines, le pourcentage des formes chargées est respectivement de :

94 % pour l'acide picolique,
91 % pour l'acide nicotique,
96 % pour l'acide isonicotique.

En même temps que paraissait le travail de GREEN et TONG, STEPHENSON et SPOONER (138) publiaient un article également très complet sur cette même question en considérant aussi les spectres d'absorption dans l'ultra-violet des acides pyridine-carboxyliques et de quelques-uns de leurs dérivés, en solution aqueuse et alcoolique ; ces auteurs concluent également à l'existence d'espèces dipolaires mais laissent entendre, d'après quelques anomalies et malgré certains résultats extrêmement probants, que la question est encore loin d'être définitivement résolue.

Ces travaux, très sérieux, sont complétés par une série de publications de LUMME (92)(94) qui montre également l'existence de "zwiterions" en solution aqueuse après une étude des spectres ultra-violets et infra-rouges (94) sur les solides. Cet auteur aboutit aux conclusions résumées dans le tableau I.

Ainsi, d'après ces différents auteurs, on aurait le choix entre deux espèces au point isoélectrique pour les trois acides pyridine-carboxyliques, que nous représenterons pour plus de généralité par les deux formules suivantes :

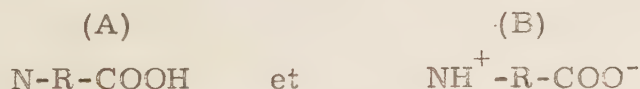


TABLEAU I.

Acides carboxyliques	% d'espèce dipolaire calculé	
	Par infra-rouge sur le solide	Par U.V. sur les so- lutions aqueuses.
2-pyridine	82 % - bande à 1712 cm ⁻¹	93 %
3- "	51 - 1712	82
4- "	66 - 1712	95
2-quinoléine	90 - 1695	100
6- "	55 - 1693	100
8- "	23 - 1704	75
benzoïque	0 - 1687	0

Signalons en outre que tous les auteurs, démontrant le caractère dipolaire de telles molécules, ne manquent pas de les comparer aux acides aminés dont la structure dipolaire, $\text{NH}_3^+-\text{R}-\text{COO}^-$, ne fait plus de doute aujourd'hui. Leur point de fusion élevé, leur grande solubilité dans l'eau, comparée à leur insolubilité totale dans les solvants organiques, viennent confirmer cette structure. Enfin, les études très complètes de EDSALL et de ses collaborateurs (46)(47) par spectroscopie Raman, complétées par LEIFER et LIPPINCOTT (26) et MIZUSHIMA et coll. (144) confirment enfin totalement ce point de vue.

Les deux formes litigieuses (2a) et (2b) qui nous intéressent, ont été mises en évidence par des méthodes mesurant un effet global de l'ensemble de la molécule : il est bien connu que l'absorption ultra-violette (cas de la majorité des mesures effectuées) est due aux transitions électroniques au sein de la molécule, l'attribution des bandes aux différentes transitions étant extrêmement complexe. Certes, tous les auteurs s'accordent pour montrer, et c'est là le critère essentiel de leurs conclusions, que l'état électronique est beaucoup plus affecté par la fixation d'un proton sur l'azote que par la dissociation du groupement carboxylique.

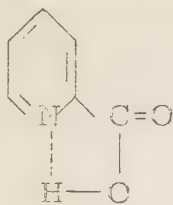
Seul LUMME, dans sa dernière communication (95), utilise la méthode infra-rouge, qui touche plus directement la nature intime des liaisons à l'intérieur d'une molécule, et c'est bien en effet par les techniques infra-

rouges et Raman que la nature dipolaire des acides aminés a pu être démontrée. Nous pouvons cependant nous permettre de faire certaines réserves sur les conclusions de LUMME : son étude infra-rouge se limite à l'état solide des acides, ce qui ne peut en rien préjuger de ce qui se produit en solution aqueuse. En outre, malgré les difficultés rencontrées lors des études quantitatives infra-rouges sur les solides signalées par de nombreux auteurs (24), LUMME base toute son étude sur la mesure des intensités des bandes des différents acides pyridine et quinoléine-carboxyliques en les comparant à celle de l'acide benzoïque ; toutes ces bandes, bien que voisines, étant situées à des longueurs d'onde différentes. Remarquons que HADZI (61bis), étudiant par infra-rouge les mélanges d'acides carboxyliques et de pyridine, ainsi que des acides pyridine-carboxyliques à l'état solide, fait les mêmes réserves que nous sur les conclusions publiées par LUMME.

D'autre part, si les bandes étudiées correspondant aux vibrations -C=O des groupements -COOH associés à l'état solide, comme le rapporte une abondante littérature (11), il n'y a aucune raison pour que cette association soit la même pour l'acide benzoïque et pour les autres acides étudiés ; nous pouvons en effet envisager, non seulement une association par liaison hydrogène classique entre les différents groupements carboxyliques (cas de l'acide benzoïque) mais encore par liaison hydrogène entre groupements carboxyliques et azote pyridinique. Notre hypothèse est étayée par le travail de BARROW (10) qui, en étudiant par spectrophotométrie infra-rouge l'influence de la polarité de certains solvants sur la vibration C=O des acides, met en évidence la formation de complexes 1:1 et 1:2 acide-pyridine avec augmentation de la fréquence carbonyle-monomère.

Enfin, en constatant sur le tableau I que l'ordre des trois acides pyridine-carboxyliques, suivant le pourcentage de forme dipolaire, n'est pas le même à l'état solide qu'en solution aqueuse, on peut se demander pourquoi l'acide isonicotique deviendrait subitement l'acide le plus dipolaire par simple dilution dans l'eau, dépassant ainsi la polarité de l'acide picolique qui, à l'état solide, présente un caractère dipolaire nettement supérieur.

Compte tenu de ces critiques, et à la lumière des nombreux travaux effectués sur l'acide picolique, en particulier ceux de G. THOMAS (142) sur le pouvoir chélatant prononcé de cet acide, nous avons envisagé, quant à nous, la possibilité d'une chélation entre le groupement -COOH et l'azote cyclique, par analogie avec ce qui se passe dans la chélation des ions métalliques.



Au cours d'une discussion semblable sur la structure de la 8-hydroxyquinoléine, PHILIPPS et coll. (122) avaient opté pour une chélation analogue. Il est évident que la chélation entre un OH carboxylique et un azote pyridinique n'est pas absolument identique à celle manifestée entre un OH phénolique et un azote pyridinique, mais l'hypothèse d'une telle forme chélatée a déjà été émise par CANTWELL et BROWN (29), de même que par STEPHENSON et SPONER (138) pour l'acide picolique en solution alcoolique. Si une telle chélation se produit effectivement, elle aura des chances de se manifester nettement pour l'acide picolique, peut-être aussi dans une certaine mesure pour l'acide nicotique, mais sûrement pas pour l'acide isonicotique dont le groupement carboxylique est beaucoup trop éloigné de l'azote. Il en résultera alors des différences notables de structures se traduisant vraisemblablement par des spectres infra-rouges différenciés. Nous avons préféré cette technique à la spectrographie Raman qui, au cours d'essais préliminaires, s'était avérée beaucoup plus fastidieuse, peu commode pour l'étude des solides et délicate également dans le cas des solutions aqueuses en raison de la difficile épuration des poussières. D'autre part, plutôt que de nous fier à une mesure délicate de l'intensité d'absorption, tributaire, comme nous l'avons fait remarquer, de nombreux facteurs structuraux annexes, nous avons préféré observer l'apparition ou le déplacement des bandes, plus caractéristiques du phénomène envisagé; en comparant plusieurs dérivés de ces acides dans lesquels la chélation était possible ou non. Dans le but de saisir toutes les espèces possibles, nous avons étudié les produits à l'état solide et à l'état dissous, dans l'eau et dans certains solvants organiques. Notre étude comportera donc les trois parties suivantes :

- étude de l'état cristallisé,
- étude des solutions organiques,
- étude des solutions aqueuses.

Nous avons à notre disposition un Spectrographe enregistreur infra-rouge LEITZ, à double faisceau, muni d'une optique de NaCl pour le domaine 1-15 microns ; cet appareil est décrit en détail par BERGMANN (14). Nous disposons de plusieurs programmes de fentes, que nous avons pu modifier suivant la nature des produits à étudier. Dans le domaine particulier de notre étude ($1400-1800\text{ cm}^{-1}$), le pouvoir de résolution pouvait de ce fait varier de $4\text{ à }9\text{ cm}^{-1}$ au maximum. Tous nos spectres ont été enregistrés avec une vitesse de 3 minutes par micron, l'ensemble du spectre de 1 à $15\text{ }\mu$ donnant un enregistrement de $15 \times 50\text{ cm}$, tandis que certains domaines pouvaient être agrandis trois fois par un dispositif de démultiplication du tambour d'enregistrement.

III. 2. - ETUDE DE L'ETAT SOLIDE.

III. 2.1. - PARTIE EXPERIMENTALE.

Nous avons appliqué la méthode classique (126)(139) de préparation des pastilles de bromure de potassium en utilisant le produit spécial pour infra-rouge de MERCK que nous conservions toujours en dessiccateur à P_2O_5 . Les solides à étudier étaient purifiés par sublimation (cas des trois acides pyridine-carboxyliques) ou par recristallisation dans l'eau et séchage sous vide phosphorique pour les autres composés. Les pastilles renfermaient toujours 1,5 g de KBr et des quantités variables de produits suivant la nature du spectre obtenu : en général ces quantités variaient entre 2 et 4 mg selon les cas, les spectres donnés plus bas correspondant tous à 2,5 mg de composé cristallisé pour 1,5 g de KBr.

Les poudres mélangées et broyées au mortier d'agate étaient introduites dans la nacelle étanche d'un broyeur-vibreux magnétique conçu par ARDENNE (6) et réalisé par P. WEBER (Stuttgart-Uhlbarch). Au bout d'une dizaine de minutes, le mélange était placé aussi quantitativement que possible dans une matrice WEBER et, après une mise sous vide pendant 5 minutes, pressé sous 30 tonnes réparties sur la surface du piston, au moyen d'une presse hydraulique Weber. La pression était maintenue 2 minutes avant de démouler la pastille qui se trouvait sertie dans une bague de laiton, évitant ainsi la cassure au démoulage et la souillure par l'humidité des doigts. Toutes ces pastilles ainsi préparées étaient placées immédiatement dans le spectrographe : après enregistrement du spectre, on pouvait les conserver au dessiccateur sur P_2O_5 pour éviter toute altération au cas où elles devraient être utilisées à nouveau.

Malgré toutes nos précautions, nous n'avons pu éliminer complètement le fond continu dû à la diffusion par les grains de produit. Nous avons dû, pour tirer des spectres lisibles, compenser cette perte d'énergie, par diffusion, en introduisant des grilles de différentes transmissions sur le parcours du faisceau de référence ; mais dans ce cas, nous utilisons un programme de fente plus fort pour augmenter l'énergie, de façon à obtenir une amplitude de signaux suffisante sur le thermocouple récepteur. Cet artifice s'imposait surtout dans le début du spectre, la diffusion devenant plus faible aux grandes longueurs d'onde. Nous n'avons constaté un effet CHRISTIANSEN relativement important que dans le cas de l'acide isonicotique, mais nous avons pu l'amoinrir en diminuant la granulométrie du solide par sublimation et broyage plus prolongé.

L'acide picolique était préparé par nous selon la méthode décrite dans la première partie. Ses deux isomères étaient fournis par les Etablissements Givaudan-Lavirotte, mais nous avons dû les purifier par une recristallisation dans l'eau, suivie d'une sublimation.

Les chlorhydrates ont été obtenus par cristallisation de solutions des acides dans HCl concentré.

Le picolate de potassium a été obtenu par recristallisation dans l'alcool selon le procédé indiqué par G. THOMAS (142). Les sels de sodium des deux autres acides étant obtenus par recristallisation des solutions alcalines.

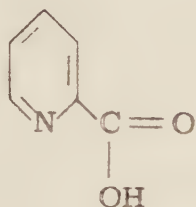
Les esters méthyliques des trois acides ont été beaucoup plus difficiles à obtenir. Plusieurs auteurs (88)(106) signalent la préparation de ces esters par estérification du mélange acide + alcool méthylique par chauffage prolongé à reflux en présence d'acide sulfurique concentré. Mais si cette méthode donne de bons rendements avec l'acide isonicotique (nous avons ainsi préparé l'isonicotate de méthyle), elle s'avère beaucoup moins favorable pour l'acide nicotique et encore moins pour l'acide picolique. LEVINE et SNEED (88) aboutissent d'ailleurs aux mêmes conclusions. La méthode de ENGLER (49), reprise par GREEN et TONG (59) consistant à estérifier le chlorhydrate de l'acide en envoyant un courant de gaz chlorhydrique dans le mélange acide + alcool, s'est également avérée peu propice pour l'acide picolique. Nous avons dû alors utiliser une méthode formant le chlorure d'acide que l'on traitait ensuite par l'alcool méthylique (88).

Les picolates métalliques étaient obtenus dans les conditions indiquées par G. THOMAS (142).

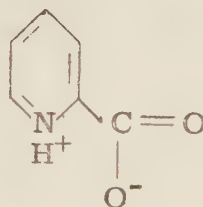
III. 2.2. - ETUDE DES SPECTRES OBTENUS.

Les figures 8, 9, 10 résument l'ensemble des spectres obtenus dans le domaine 1 à 15 μ . Il serait vain de vouloir étudier toutes les bandes pour essayer de les attribuer à telle ou telle vibration.

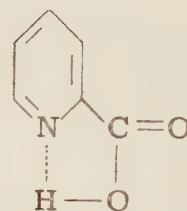
Il est préférable de remarquer que dans la structure que nous cherchons à élucider, quelques modes de vibrations seulement nous intéressent.



(1)

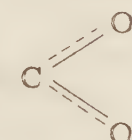


(2)



(3)

- les vibrations C=O du groupement carboxyle } dans le cas d'une
- les vibrations -O-H du groupement carboxyle } molécule neutre(1)

- les vibrations  symétrique et antisymétrique du grou-

pement carboxyle ionisé, et les vibrations NH^+ dans le cas où nous envisageons une forme dipolaire (2).

- les vibrations O-H liées dans le cas d'une chélation (3).

D'après la littérature (11), les acides ne présentent à l'état solide aucune bande correspondant à un O-H libre : ces acides sont associés et les vibrations -O-H se manifestent par des bandes larges avec une série de pics plus aigus dans tout le domaine 2500 à 3000 cm^{-1} . Effectivement nos trois acides présentent cette large absorption au début du spectre. On ne pourra donc étudier ce domaine très confus où, de plus, la dispersion de notre appareil n'est pas suffisante.

En outre, le domaine de vibration des N-H se trouve dans cette région. En effet, BELLANATO et BARCELLO (12) ont montré que pour le

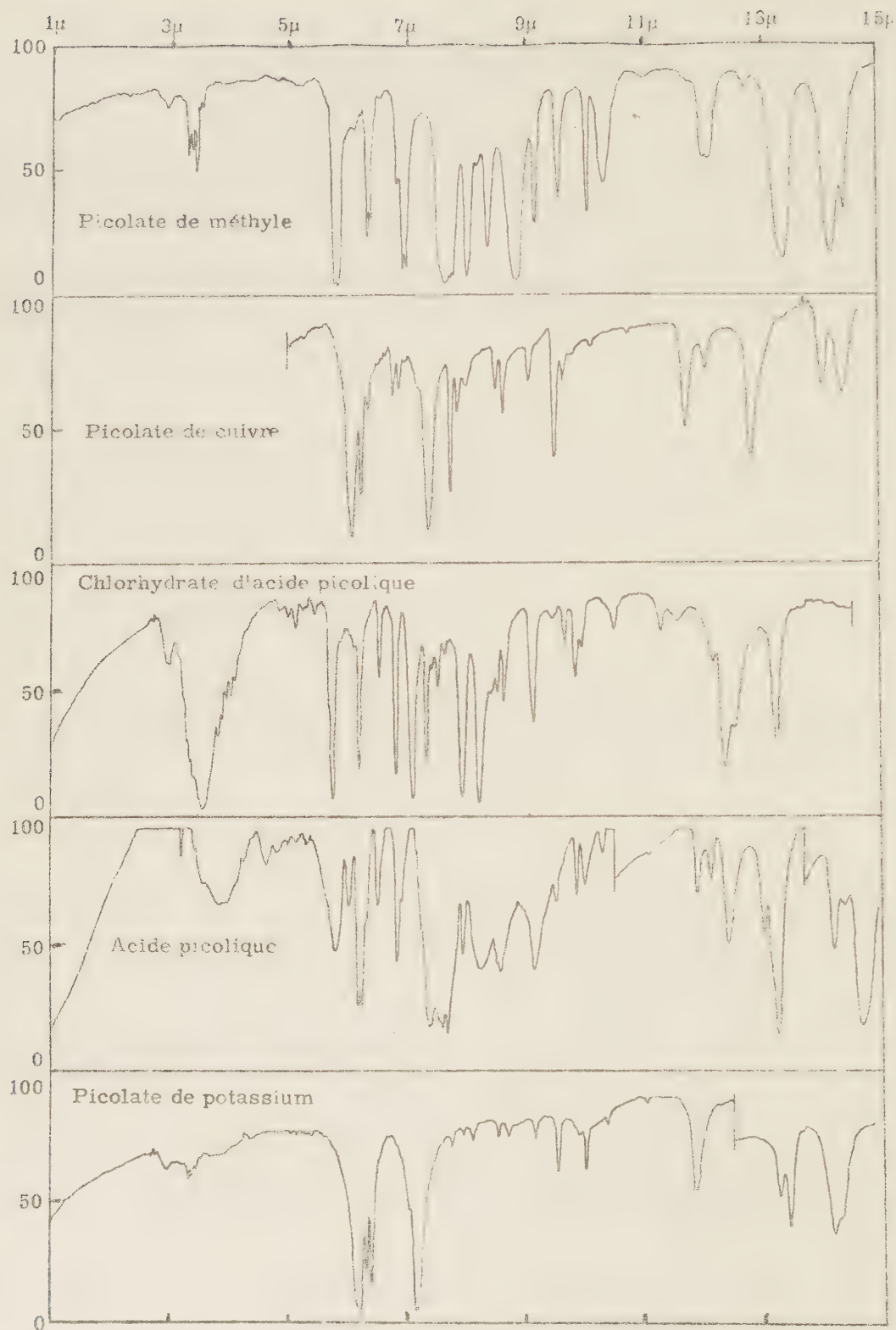


Figure 8

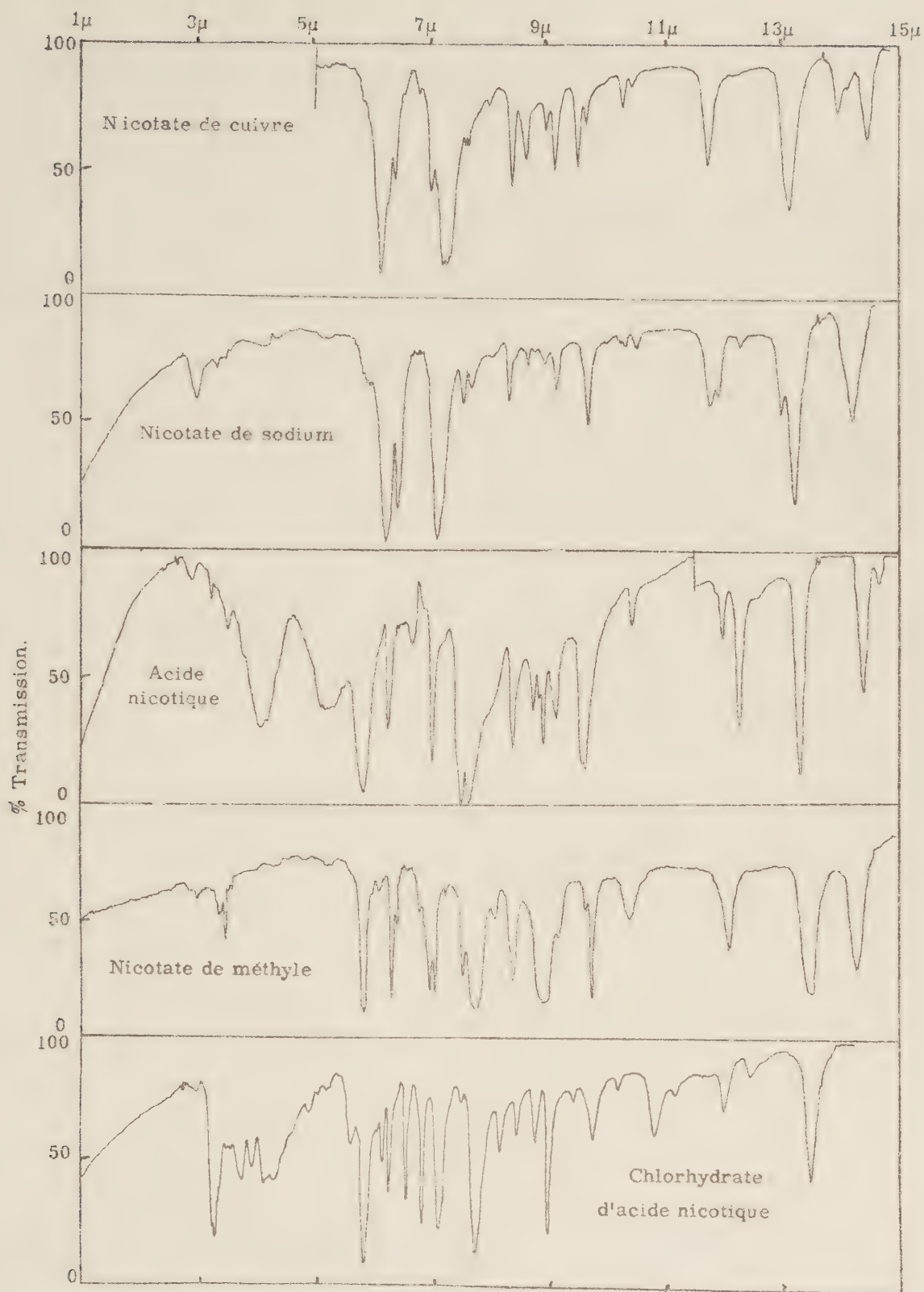


Figure 9.

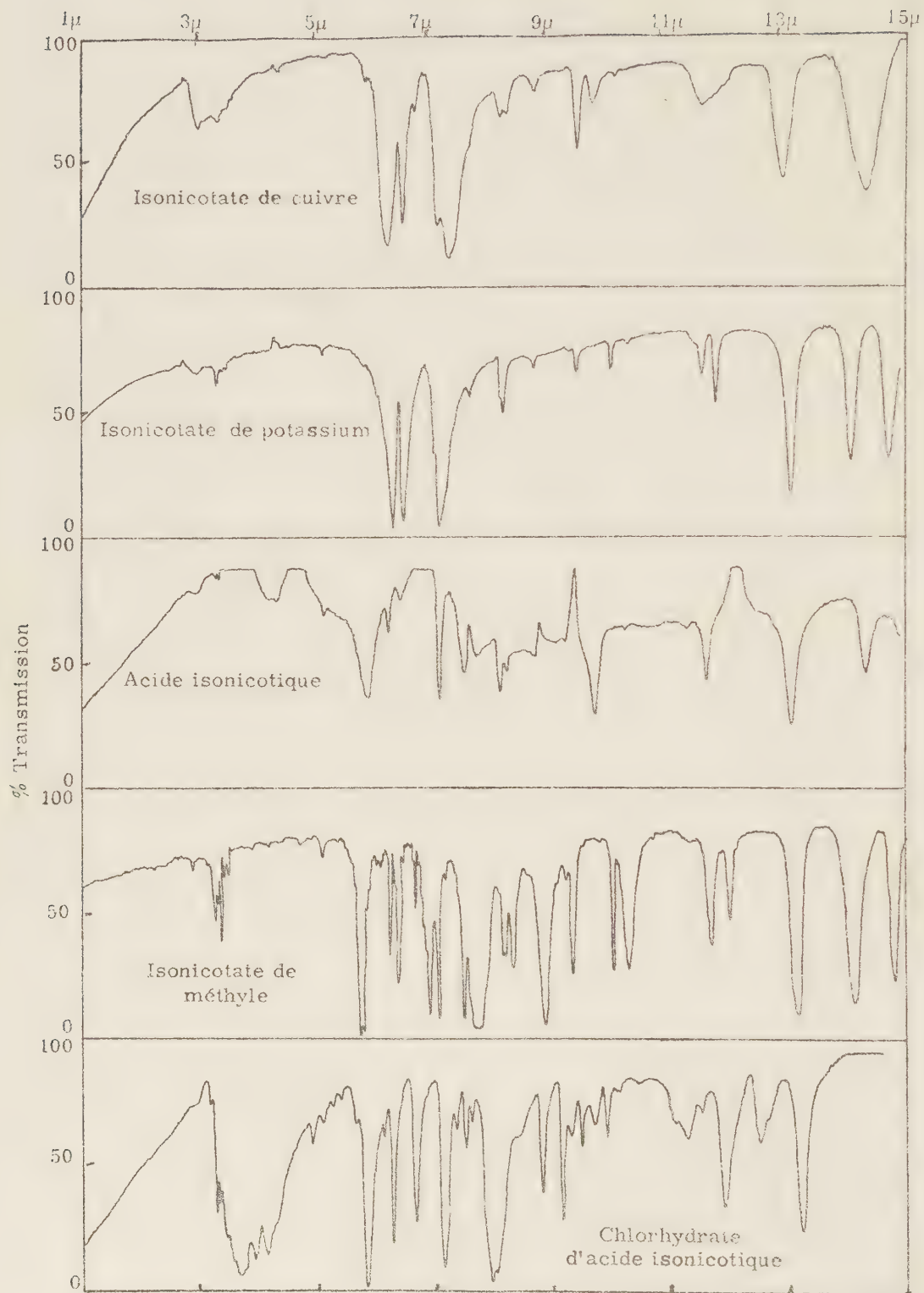
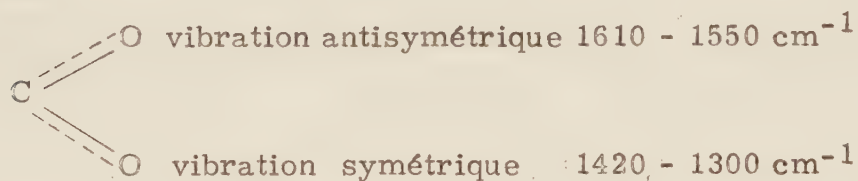


Figure 10.

chlorhydrate de triméthylamine la bande NH^+ se situe à 2735 cm^{-1} tandis que certains sels de pyridine absorberaient entre 2500 et 2325 cm^{-1} . C'est effectivement ce que nous observons pour nos chlorhydrates d'acides. Ceci apporte une raison supplémentaire pour éliminer cette région où se superposent les différentes vibrations intéressantes. Le domaine $900-950 \text{ cm}^{-1}$, correspondant à la vibration de déformation de l'OH carboxylique est également peu favorable à notre étude, certains auteurs (61) ne la trouvant pas lorsque l'acide est fortement dilué, et d'autres (22) l'attribuant à l'espèce dimère. FLETT (52) dans une étude systématique de soixante acides montre que la bande n'est présente que pour quarante-trois d'entre eux et que par suite, cette bande si fugace ne peut constituer une base d'étude.

Il ne nous reste finalement que le domaine d'absorption dû au groupement carbonyle. Là, encore, les études antérieures sont extrêmement nombreuses (cf. référence(11), p. 165). Cependant, nous pouvons remarquer que, parmi les trois structures hypothétiques, nous avons le choix entre les possibilités suivantes :

- structure dipolaire engendrant un carbonyle ionisé étudié en détail par LECOMTE et coll. (42)(44)(45) donnant deux bandes :



- structure neutre avec vibration C=O au voisinage de 1700 cm^{-1}
- structure chélatée avec vibration C=O abaissée au domaine $1670 - 1650 \text{ cm}^{-1}$.

C'est pourquoi nous nous sommes limité au domaine $1800-1350 \text{ cm}^{-1}$. Le tableau II résume les caractéristiques des bandes observées dans les trois régions particulières de ce domaine.

III. 2.2.1. - BANDES VOISINES DE 1700 cm^{-1} ..

D'une part nous avons vérifié que tous les composés où la forme dipolaire ne peut exister (esters méthyliques et chlorhydrates) présentaient une bande intense au voisinage de 1700 cm^{-1} .

D'autre part, nous avons également constaté que cette bande est absente dans tous les cas où le groupement carboxyle est ionisé (sels alcalins).

Enfin, nous observons, pour les trois acides, une bande très importante au voisinage de 1700 cm^{-1} . On remarquera cependant que cette dernière est beaucoup plus large que la bande correspondante des esters et des chlorhydrates.

La présence d'une telle bande dans le domaine des $\text{C}=\text{O}$ carboxyliques montre de façon indubitable qu'une partie au moins du solide étudié présente l'enchaînement carboxylique $-\text{COOH}$. Il serait alors tentant de supposer, comme LUMME (95), que cette bande du $-\text{COOH}$ non ionisé ne correspond qu'à une fraction du produit (20 à 40 %), le reste étant sous forme ionisée. Nous pensons quant à nous que cette hypothèse doit être rejetée pour les raisons suivantes :

- d'une part BELLAMY (voir référence (11), p. 170) affirme que l'intensité de la bande $\text{C}=\text{O}$ d'un acide ne peut raisonnablement être considérée comme identique à celle de l'acide le plus voisin possédant de plus la même structure avoisinant le groupement $-\text{COOH}-$. FLETT (52) en donne de nombreux exemples. Nous ne pouvons alors adopter les conclusions quantitatives de LUMME qui compare un COOH fixé sur un noyau benzénique et un COOH fixé sur un noyau pyridinique,

- d'autre part, si l'hypothèse de LUMME peut être retenue du fait que, au point de vue absorption infra-rouge, le cycle pyridinique se comporte comme un cycle benzénique monosubstitué d'après CORRSIN-FAX et LORD (38), on peut alors, en raisonnant sur les intensités, se demander pourquoi seulement 18 % de forme non ionisée de l'acide picolique donnerait une bande $-\text{CO}$ aussi intense que 50 % de forme non ionisée d'acide nicotique.

- Enfin, si la forme dipolaire était la forme prépondérante, il serait logique d'étudier les domaines correspondant aux $\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{O}^- \end{array}$ ionisés, c'est-à-dire au voisinage de 1600 cm^{-1} et de 1400 cm^{-1} . On est alors surpris de voir que LUMME, délaissant deux domaines dans lesquels le dosage des formes dipolaires était direct, a préféré effectuer sa mesure dans un seul domaine en employant un artifice douteux.

Cette dernière observation nous a donc conduit à étudier tout spécialement les domaines des COO^- ionisés de 1600 cm^{-1} et de 1400 cm^{-1} . L'analyse de nos résultats sera facilitée par une représentation agrandie de cette partie de nos spectres (Fig. 11).

TABLEAU II.

Composés.	Position des bandes au voisinage de :		
	1700 cm^{-1}	1600 cm^{-1}	1400 cm^{-1}
Chlorhydrate d'acide picolique	1739	1613	1403
Ester méthylique de l'acide picolique	1739-1721	1577-1567	-
Acide picolique	1718	1610-1595-1575	-
Picolate de potassium	-	1608-1582-1563	1395
Ficolate de cuivre	-	1639-1603-1570	1350
Chlorhydrate d'acide nicotique	1718	1626-1597	1464 - 1404
Nicotate de méthyle	1727-1715	1586-1567	1420
Acide nicotique	1709	1590-1580	1416
Nicotate de sodium	-	1621-1600-1565	1416 - 1399
Nicotate de cuivre	-	1637-1603-1575	1387 - 1376
Chlorhydrate d'acide isonicotique	1721	1634-1597	1404-1397
Isonicotate de méthyle	1742-1730	1596-1560	1406
Acide isonicotique	1704	1610-1560	1410
Isonicotate de potassium	-	1585-1541	1406
Isonicotate de cuivre	-	1608-1548	1414 - 1376

III. 2.2.2. - BANDES VOISINES DE 1600 cm^{-1} .

Le tableau II montre que dans ce domaine tous les composés étudiés présentent une ou plusieurs bandes. Or, la pyridine et les trois méthyl-pyridines donnent, dans cette région, des bandes attribuées aux vibrations $\text{C}=\text{C}$ et $\text{C}=\text{N}$ (28)(37). Nous en avons vérifié la présence en enregistrant les spectres de ces bases et nos résultats confirment ceux de LONG et collaborateurs (91) ainsi que ceux de FREISER et GLOVACKI (57).



Figure 11.

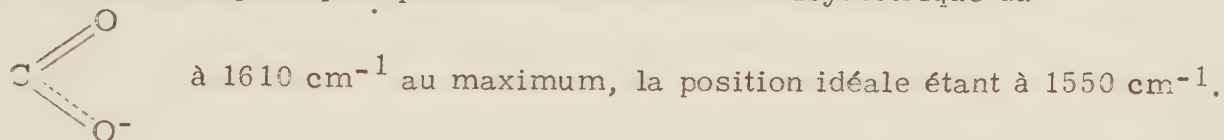
La position de ces bandes est extrêmement variable avec le composé étudié, comme le montre le tableau II. On peut cependant noter que, en général, ces vibrations du noyau pyridinique donnent lieu à un doublet. La localisation d'une nouvelle bande due à la vibration antisymétrique du



Cependant, si nous considérons l'allure des spectres de la figure 11, il apparaît que pour les six spectres correspondant aux deux sels métalliques (Cu ou Na), des trois acides, on constate des analogies très nettes.

Le picolate de potassium et le picolate de cuivre présentent une bande forte et large située respectivement à 1608 et 1639 cm^{-1} , puis deux bandes plus faibles et plus étroites à 1582 ; 1563 et 1603 - 1570 cm^{-1} .

Il est très intéressant de constater que pour le picolate de cuivre, où la chélation est certaine, la bande se trouve déplacée vers les plus grandes fréquences par rapport à celle du picolate de potassium. Les sels vrais des acides aliphatiques présentent une bande antisymétrique du



Le nicotatate de sodium et le nicotatate de cuivre présentent de même une forte bande large (où l'on peut distinguer des pics satellites) respectivement à 1621 et à 1637 cm^{-1} , puis une ou deux bandes plus étroites : le nicotatate de sodium montre un épaulement à 1600 cm^{-1} (sur la bande large de 1621) et une bande dédoublée à 1572 - 1563 cm^{-1} tandis que le nicotatate de cuivre montre un épaulement plus marqué à 1603 (sur la forte bande de 1637), et une bande à 1575 cm^{-1} .

Enfin, l'isonicotatate de potassium et l'isonicotatate de cuivre ne présentent que deux bandes : l'une forte et large à 1585 et à 1608 respectivement et l'autre à 1541 et 1548 .

Si nous comparons alors les spectres de ces sels à ceux des esters méthyliques, nous constatons que dans le cas des séries picolique et nicotique, la bande forte et large des sels qui vient s'ajouter aux deux autres bandes plus faibles et plus étroites, présentes dans tous les spectres (sels et esters), ne peut provenir que de la vibration $-\text{COO}^-$ antisymétrique qui existe à 100% dans les sels alcalins. Cette forte bande; comme l'a montré LECOMTE, subit des

déplacements suivant la nature du métal et le déplacement systématique de cette bande vers les plus grandes fréquences que nous observons quand on passe du sel de potassium au sel de cuivre, justifie notre hypothèse.

Dans le cas de la série isonicotique, on peut faire le même raisonnement si on admet que la bande située à 1596 cm^{-1} pour l'ester méthyllique, se confond avec la bande des -COO^- dans le cas des sels.

Si nous comparons alors les spectres des chlorhydrates et des esters pour lesquels les COO^- ne peuvent se manifester, nous constatons effectivement l'absence de bande large et intense attribuée à la vibration antisymétrique du -COO^- . D'autre part, les spectres des chlorhydrates se distin-

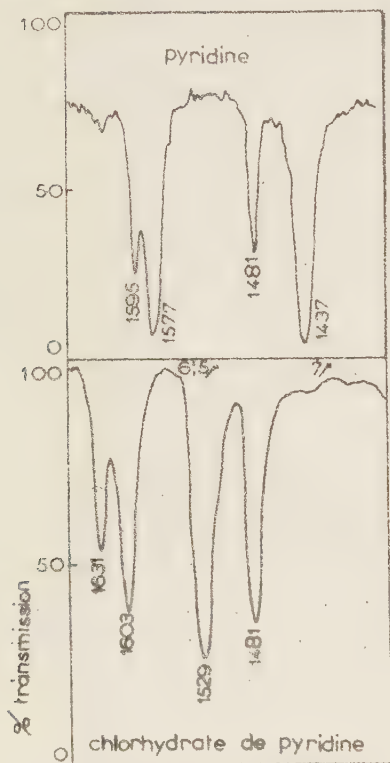


Figure 12.

guent de ceux des esters, par des bandes fines et intenses, nettement plus séparées que celles des esters. De la même façon, la figure 12 montre la différence des spectres de la pyridine et du chlorhydrate de pyridine. Dans tous les cas, la formation de chlorhydrate provoque un déplacement faible ou un dédoublement de la première bande des vibrations du cycle ($\text{C}=\text{C}$ ou $\text{C}=\text{N}$), tandis qu'une nouvelle bande très intense apparaît au voisinage de 1500 cm^{-1} . EHRlich (48) montre également que l'addition d'un proton sur la pyridine et sur l' α -picoline augmentant l'électronégativité de l'azote, se traduit par un accroissement de l'énergie de résonance qui affecte les constantes de force régissant les vibrations du noyau. Il observe, outre un déplacement des raies Raman avec la pyridine et son chlorhydrate, un déplacement très fort vers les plus basses fréquences pour la pyridine dans DCl .

Ainsi, sans entrer dans les détails d'une étude systématique des perturbations amenées par la fixation d'un proton sur l'azote pyridinique de nos acides, nous pouvons néanmoins retenir que ce phénomène se traduit par l'apparition d'une bande au voisinage de 1500 cm^{-1} .

Tenant compte des observations ci-dessus, examinons maintenant les spectres des trois acides dans le domaine voisin de 1600 cm^{-1} .

- L'acide picolique présente trois bandes voisines à 1610 - 1595 et 1575 cm^{-1} , une quatrième isolée à 1534 cm^{-1} , et deux bandes à 1460 et 1445 .

L'acide nicotique ne présente qu'une double bande à 1590 et 1580 cm^{-1} .

L'acide isonicotique présente deux bandes faibles à 1610 et 1560 cm^{-1} .

Les deux derniers acides semblent donc se comporter comme les esters méthyliques. Par contre, l'acide picolique présente :

- un triplet (1610 - 1595 et 1575) alors que son ester ne donne qu'un doublet (1577 et 1567).

- une bande supplémentaire (1534) présente également dans le chlorhydrate et deux bandes à 1460 et 1445.

Ainsi, les spectres infra-rouges des acides nicotique et isonicotique, qui présentent une bande vibration à 1700 cm^{-1} , ressemblent plus à ceux de leurs esters méthyliques qu'à ceux de leurs chlorhydrates et de leurs sels métalliques. Nous admettons donc, qu'à l'état solide, ces deux acides ont une structure analogue à celle de l'ester, ce qui élimine la présence d'un groupement carboxyle ionisé dans ce domaine.

Le cas de l'acide picolique est différent :

- Son spectre est intermédiaire entre celui de son chlorhydrate (présence des bandes vers 1450 cm^{-1}) et celui de son sel métallique (triplet vers 1600 cm^{-1}).

On pourrait alors conclure, en limitant l'étude à ce domaine, que la présence d'une bande supplémentaire vers 1600 cm^{-1} , liée à celle d'une bande de chlorhydrate vers 1500 cm^{-1} , parlerait en faveur d'une structure dipolaire où le COO^- ionisé serait responsable de la première bande vers 1600 cm^{-1} et le $-\text{NH}^+$ de la deuxième bande des chlorhydrates vers 1500 cm^{-1} . Cependant, l'examen de la région précédemment décrite au voisinage de 1700 cm^{-1} , montrant l'existence de $-\text{COOH}$ non ionisés pour les trois acides, et confirmant ainsi une structure neutre pour l'acide nicotique et pour l'acide isonicotique, se trouve en contradiction dans le cas de l'acide picolique, avec l'hypothèse d'une structure exclusivement dipolaire.

C'est pourquoi nous avons tenté d'explorer le deuxième domaine (1400 cm^{-1}) des $-\text{COOH}$ ionisés symétriques.

III. 2.2.3. - BANDES VOISINES DE 1400 cm^{-1} .

L'examen du tableau II et des figures 11 et 12 montre que tous les composés étudiés présentent au moins une bande dans cette région. L'étude systématique des bases homologues a montré en effet que ces bandes étaient dues aux vibrations du cycle pyridinique. Les essais de discrimination entre ces vibrations et celles de COO^- symétriques se sont avérés beaucoup plus difficiles que dans le cas précédent, et nous avons dû renoncer à tirer des conclusions formelles de l'étude de cette région.

Nous constatons néanmoins que la position de la bande de vibration symétrique du



se trouve normalement à 1410 cm^{-1} ; pour le sel de potassium, nous trouvons 1395 cm^{-1} (en bon accord avec la position attendue), mais pour le sel de cuivre cette bande se situe à 1348 cm^{-1} .

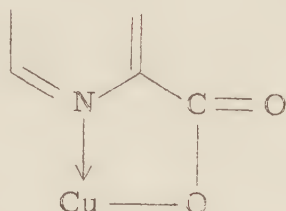
III. 2.2.4. - ETUDE PARTICULIERE DE LA SERIE PICOLIQUE.

Le domaine des vibrations antisymétriques des -COO^- (1600 cm^{-1}) et celui des vibrations carbonyle (1700 cm^{-1}) montre que les acides nicotique et isonicotique pourraient exister sous forme de molécules neutres, tandis que l'acide picolique serait susceptible de se présenter sous les formes dipolaire et neutre. Ces conclusions pour les acides nicotique et isonicotique sont les mêmes que celles proposées par HADZI (61 bis).

Considérons une nouvelle fois la série de spectres donnés par l'acide picolique et ses dérivés (Fig. 11).

Si le picolate de potassium, le picolate de cuivre et l'acide picolique présentent le triplet vers 1600 cm^{-1} dont la première bande forte et large a été attribuée au COO^- , le picolate de potassium se distingue des deux autres par son absence de bandes dans le domaine des 1500 cm^{-1} , provoquées, nous l'avons dit, par la fixation d'un proton sur l'azote pyridine (voir les chlorhydrates). Remarquons alors que la structure du picolate de potassium est nettement différente de celle du picolate de cuivre.

La première est celle d'un sel métallique d'un acide organique $[R-COO^-] [K^+]$ tandis que la seconde est celle d'un chélate où le cation cuivre est lié à l'azote cyclique.



Si nous examinons alors les spectres donnés par quelques chélates métalliques (Fig. 13), nous constatons qu'ils présentent tous un triplet au voisinage de 1600 cm^{-1} et un doublet au voisinage de 1500 cm^{-1} . La chélation des picolates se trouve donc mise en évidence.

- d'une part, par l'existence du triplet dont la première bande représente le COO^- antisymétrique ;

- d'autre part, par l'existence d'un doublet dans le domaine des 1500 cm^{-1} , qui indique, par analogie avec les chlorhydrates, une fixation sur l'azote pyridinique. L'apparition de ce doublet pourrait être liée aux vibrations du cycle pyridinique modifiées par l'apparition du cycle de chélation.

La figure 14 représente les filiations entre les différentes bandes observées. Si nous plaçons alors l'acide picolique au début de cette filiation, nous constatons que celui-ci présente une structure analogue aux chélates métalliques et peut être assimilé à un "chélate d'hydrogène". Nous remarquerons en outre que les fréquences de ces bandes caractéristiques de la chélation accusent un déplacement d'autant plus marqué vers les faibles longueurs d'onde que le chélate est plus stable ; en particulier G. THOMAS (142) a insisté sur la stabilité exceptionnelle du picolate de nickel et surtout du picolate de cuivre. Cette stabilité influence, de toute évidence, les caractéristiques des vibrations des liaisons étudiées.

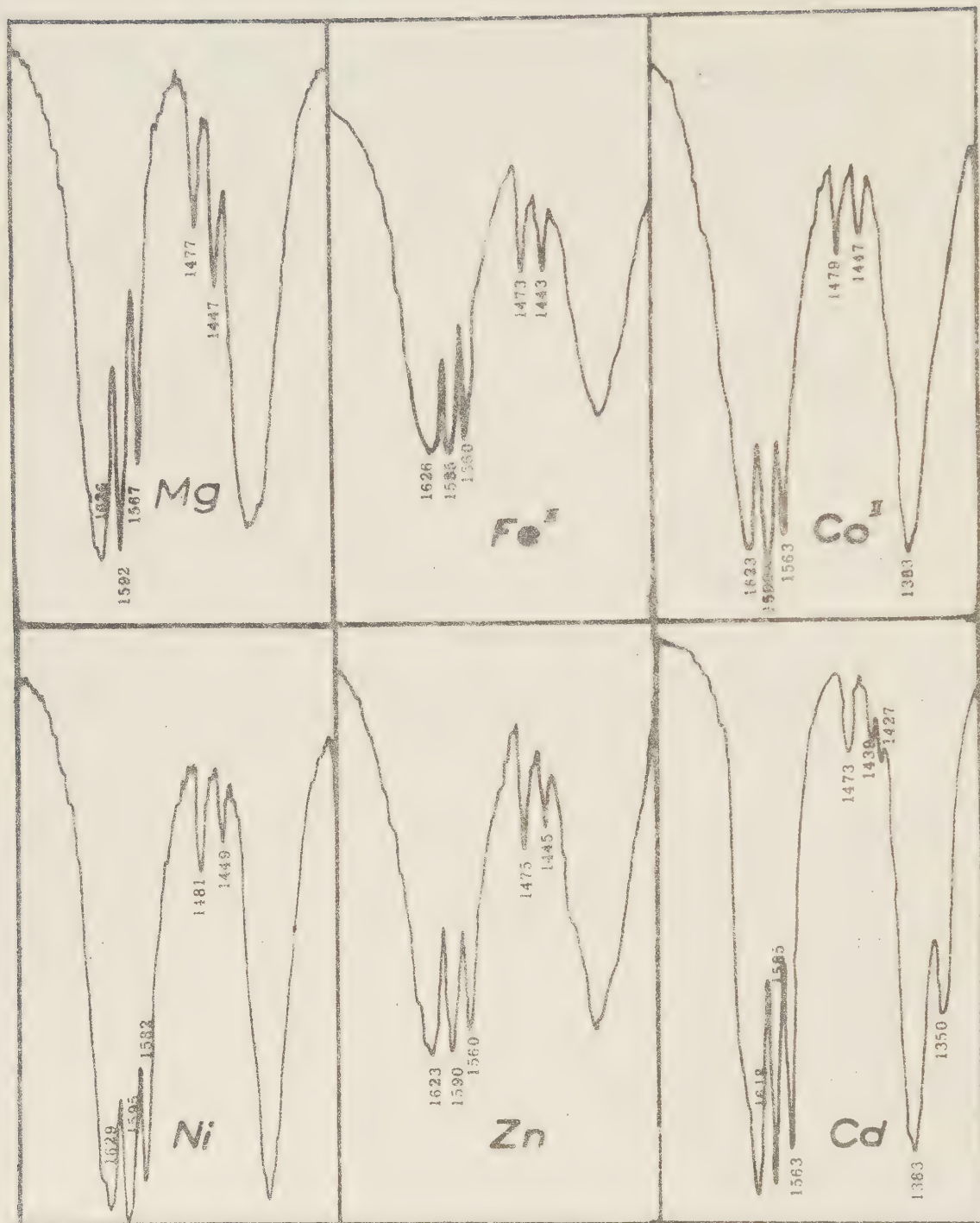


Figure 13

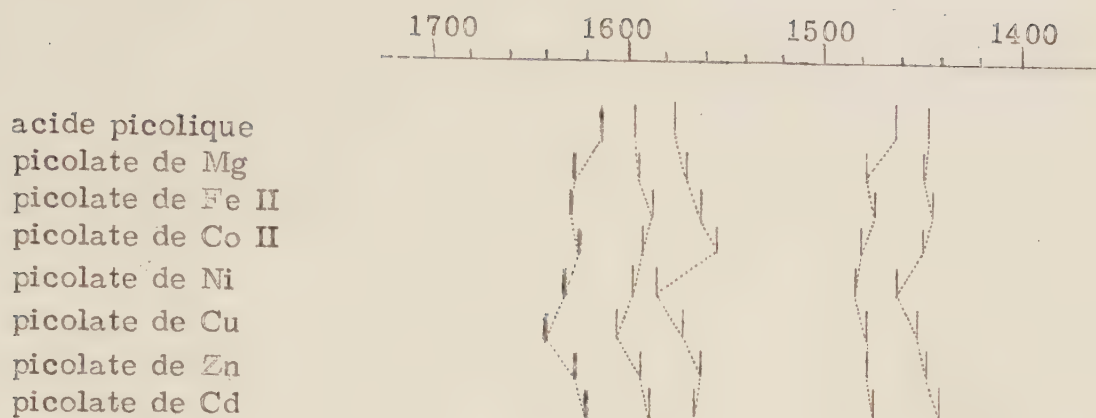


Figure 14.

III. - 3. - ETUDE DES SOLUTIONS ORGANIQUES.

Nous avons dit que STEPHENSON et SPONER (138) avaient envisagé également une structure de chélate pour l'acide picolique en solution alcoolique. Nous pouvions, après avoir constaté le bien fondé de cette hypothèse en phase solide, essayer de la vérifier également en milieu dissous.

Malheureusement la spectroscopie infra-rouge est toujours limitée par l'emploi de solvants efficaces et présentant le maximum de "fenêtres" aux radiations infra-rouges.

Les acides nicotique et isonicotique se sont avérés beaucoup trop insolubles dans la plupart des solvants organiques (CS_2 ; CCl_4 , CHCl_3 , dioxanne, benzène) pour en faire une étude infra-rouge dans les conditions normales. Seul, l'acide picolique a présenté une solubilité juste suffisante dans le chloroforme et le dioxanne pour permettre d'enregistrer quelques spectres.

Le dioxanne, du fait de son hygroscopicité notable et de sa tendance à la peroxydation, a dû être purifié soigneusement pour éliminer l'eau présentant une bande au voisinage de 6μ , et les peroxydes qui donnent une forte bande vers 1700 cm^{-1} . Nous avons utilisé la méthode de purification indiquée par FIESER (51) en suivant la purification par spectroscopie infra-rouge. On arrive alors à obtenir une fenêtre convenable entre 1800 et 1500 cm^{-1} comportant une faible bande (40 % d'absorption) à 1700 cm^{-1} sous $0,03 \text{ mm}$. Une solution saturée à chaud d'acide picolique et passée sous $0,03 \text{ mm}$ d'épaisseur donne une double bande intense et fine dans le domaine des 1700 cm^{-1} ($1750-1720$) puis les deux bandes beaucoup plus faibles du noyau à 1590 et 1570 cm^{-1} .

De façon tout à fait analogue, une solution saturée à chaud d'acide picolique dans le chloroforme, donne deux bandes fines et intenses à 1700 et 1700 cm^{-1} et le doublet du noyau à 1592 et 1570 cm^{-1} .

Sans vouloir attacher à ces résultats une rigueur excessive, on peut cependant conclure que dans les deux milieux organiques examinés, l'acide picolique doit posséder un groupement carbonyle vibrant à une fréquence exceptionnellement élevée (au delà de 1700 cm^{-1}) et en outre ne présente pas la bande COO^- antisymétrique (au delà de 1600 cm^{-1}) que nous avons observée à l'état solide et attribuée à la liaison de chélation. Il est donc vraisemblable qu'en milieu de dioxanne ou de chloroforme, l'acide picolique existe uniquement sous forme de molécules neutres.

Il nous a paru en outre intéressant de compléter cette étude infra-rouge par une comparaison des moments dipolaires des trois acides, afin de rechercher, si, en milieu organique, on avait quelque raison de leur attribuer une structure dipolaire.

Nous avons utilisé la méthode des solutions diluées dans le dioxanne purifié. Là encore l'acide picolique fut le seul des trois acides à donner une solubilité suffisante pour conduire à des solutions susceptibles de déterminations de densité, indice de réfraction et de constante diélectrique. Sans entrer dans le détail de ces mesures annexes, nous donnerons seulement les résultats dans le tableau III.

Les mesures de densités ont été effectuées par la méthode du picnomètre, les mesures d'indices par une méthode interférentielle permettant de mesurer une faible différence d'indice entre deux liquides au moyen de l'appareil à diffusion de translation de ZEISS, et les mesures de constantes diélectriques au moyen d'un MULTIDEKAMETER. L'application de la formule de DEBYE à la valeur de la polarisation de l'acide picolique à dilution infinie extrapolée sur la courbe $P = f(x)$ pour $x = 0$ donne pour μ une valeur de 4

TABLEAU III.

Solutions	x = fractions molaires d'acide picolique	Densités	Indices	Constantes diélectriques	P = polarisation de l'acide picolique
1	$0,36 \cdot 10^{-2}$	1,0287 ₂	1,42287	2,295	424
2	$0,70 \cdot 10^{-2}$	1,0295 ₅	1,42348	2,380	420
3	$1,05 \cdot 10^{-2}$	1,0305 ₇	1,42418	2,470	417
4	$1,38 \cdot 10^{-2}$	1,0315 ₂	1,42474	2,555	414
5	$1,72 \cdot 10^{-2}$	1,0324 ₀	1,42538	2,643	411

Debyès. Le moment dipolaire est faible et cette valeur si basse est donc incompatible avec une structure dipolaire. Signalons de plus que LEIS et CURRAN (87) à la suite d'une étude systématique des moments dipolaires des dérivés de la γ -picoline, fixe à environ 2,7 Debyes la valeur du moment dipolaire de l'acide isonicotique qui n'existe donc certainement pas non plus sous forme dipolaire. En ce qui concerne l'acide nicotique, nous n'avons trouvé aucune étude analogue.

III. 4. - ETUDE DES SOLUTIONS AQUEUSES.

Malgré l'intérêt que pouvait présenter l'étude des acides pyridine-carboxyliques à l'état solide ou en solution organique entreprise surtout par nous pour juger de la valeur des hypothèses et des données de la littérature, nous étions convaincu que l'étude des solutions aqueuses nous fournissait des renseignements utilisables avec plus de sécurité pour la suite de notre travail. La formation des chélates métalliques de l'acide picolique s'effectuait en effet à partir de solutions aqueuses. Or, il était quelque peu témé-

raire de penser que l'étude d'une structure en milieu solide non ionisant put suffire à fournir les bases du comportement de cet acide en milieu aqueux. La principale difficulté expérimentale à laquelle se heurte l'obtention des spectres infra-rouges en milieu aqueux est la forte absorption de l'eau ordinaire dans certains domaines du spectre en particulier dans les trois régions les plus intéressantes pour nous. En remplaçant par contre, l'eau ordinaire par l'eau lourde comme l'ont fait GORE-BARNES et PETERSEN (53) pour étudier la structure des acides aminés, nous pouvions lever cette difficulté, grâce à l'absorption relativement faible de ce solvant dans les régions que nous désirions explorer.

III. 4.1. - CONDITIONS EXPERIMENTALES.

=====

Nous avons utilisé une eau lourde à 99,8 %, fournie par le Commissariat à l'Energie Atomique, Saclay (France) et dont le spectre d'absorption infra-rouge fut déterminé par ROTH et coll. (30).

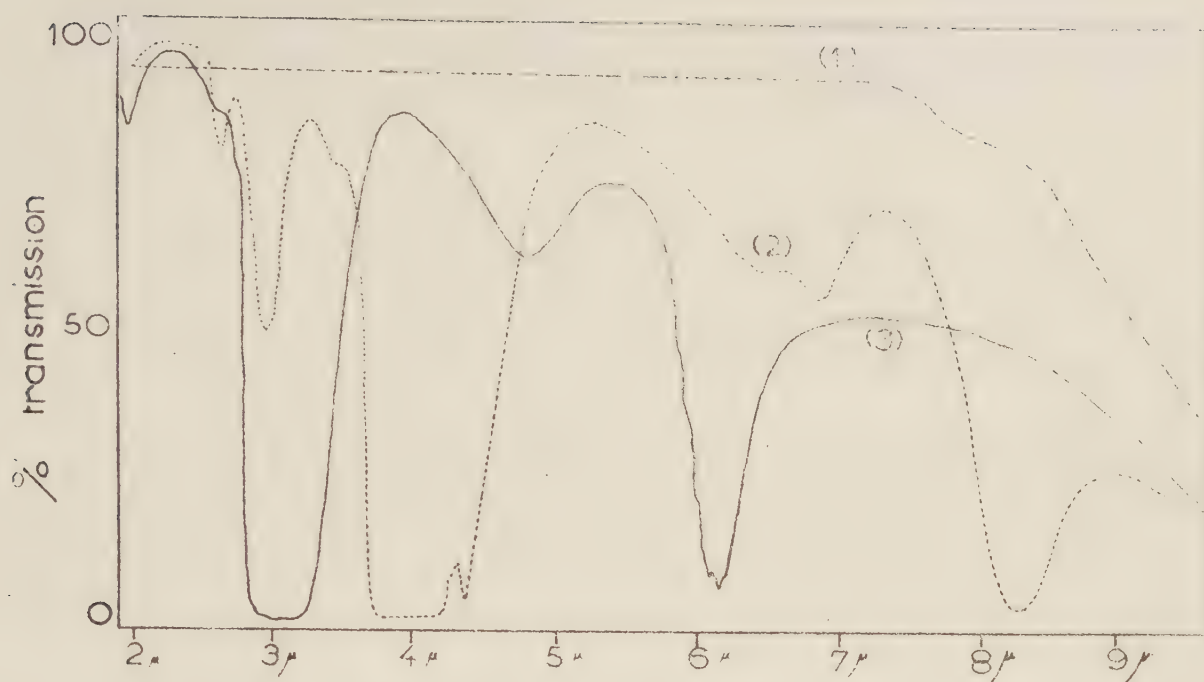
En employant des fenêtres en CaF_2 de la Maison S.O.R.E.M. à Pau, nous disposions d'une transmission raisonnable jusqu'à $9\ \mu$.

La figure 15 donne l'absorption de nos fenêtres, de l'eau lourde à 99,8 % utilisée sous forme de film, et enfin de l'eau normale en film également. L'eau lourde, reçue en ampoule scellée, était rapidement versée dans une série de flacons de 30 ml, hermétiquement fermés par des bouchons de caoutchouc et conservés dans un grand dessiccateur à P_2O_5 .

De façon à faire varier les pH ou pD de nos solutions, nous avons dû préparer des solutions d'acide chlorhydrique lourd (DCl) et de soude lourde (NaOD).

DCl était préparé par hydrolyse de PCl_5 (purifié préalablement) par D_2O dans l'appareil ci-contre (Fig. 16) : après élimination de l'air par barbotage suffisant d'azote, on introduisait rapidement PCl_5 dans le ballon; puis au moyen d'une seringue 1 dont l'aiguille traverse le bouchon de caoutchouc 2, on faisait tomber l'eau lourde goutte à goutte sur le PCl_5 . Le DCl formé était entraîné par un courant d'azote vers la boule à brome 3 où il se dissolvait dans l'eau lourde.

NaOD était préparée par simple réaction de sodium sec sur D_2O .



(1) CaF_2

Figure 15.

(2) D_2O

(3) H_2O

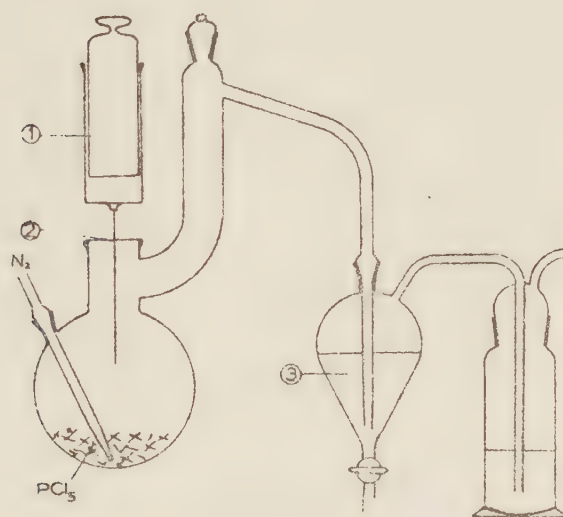


Figure 16.

Nous avons pu alors dissoudre les trois acides dans l'eau lourde dans toute la gamme voulue d'acidité. En opérant rapidement (10 minutes), l'échange, avec les hydrogènes légers des composés étudiés, n'avait pas le temps de se faire comme l'ont montré GORE et ses collaborateurs (58).

III. 4.2. - ETUDE DES SPECTRES OBTENUS.

La figure 17 et le tableau IV résument l'ensemble des résultats obtenus dans les trois domaines déjà examinés dans le cas du solide.

Pour les trois acides, en solution concentrée de DCl, nous obtenons les bandes caractéristiques des -COOH : respectivement à 1724, 1710 et 1710 cm^{-1} . Nous retrouvons ensuite les bandes du noyau dans le domaine des 1600 cm^{-1} , puis des doublets respectivement à 1511-1452, 1498-1459, et 1497-1458 cm^{-1} pour les trois acides, bandes que nous avons considérées comme caractéristiques des chlorhydrates. Enfin, au voisinage des 1400 cm^{-1} nous retrouvons les bandes du noyau.

TABLEAU IV.

Produits	Position des bandes au voisinage de :		
	1700	1600	1400
Acide picolique dans : DCl	1724	1608-1587 (1511-1452)	1374
" D ₂ O	-	1647-1609-1583	1381
" NaOD	-	1603-1582-1565	1393
Acide nicotique dans : DCl	1710	1592 (1498-1459)	1360
" D ₂ O	-	1634-1608-1582	1387
" NaOD	-	1603-1585-1563	1393
Acide isonicotique dans DCl	1710	1575 (1497-1458)	1353
" D ₂ O	-	1618-1572	1385
" NaOD	-	1621-1572	1401

En solution dans D₂O neutre, toutes les bandes des COOH disparaissent ainsi que les doublets des chlorhydrates (vers 1500 cm^{-1}), tandis qu'apparaissent (en plus des bandes du noyau toujours présentes), des bandes dans le domaine des 1600 cm^{-1} respectivement à 1647, 1634 et 1618 cm^{-1} pour les acides picolique, nicotique et isonicotique.

nouvelle bande des 1600 cm^{-1} est située respectivement à $1603 - 1603$ et 1621 pour les trois acides picolique, nicotique et isonicotique.

III. 4.3. - CONCLUSIONS.

La mise en solution dans l'eau ordinaire ou l'eau lourde provoque en principe la dissociation des acides considérés, avec apparition de groupements carboxyles ionisés suivant l'équilibre :



En milieu acide, l'équilibre est totalement déplacé vers la gauche et nous observons effectivement sur nos spectres la présence des groupements -COOH caractérisés par la bande au voisinage de 1700 cm^{-1} et l'absence de bandes vers 1600 représentatives des vibrations antisymétriques du -COO^- ionisé.

En milieu alcalin, l'équilibre est totalement déplacé vers la droite et nous constatons uniquement la présence de groupement COO^- ionisé à 1600 cm^{-1} .

Par contre, en milieu moyennement acide ou neutre, c'est-à-dire près du point isoélectrique, où nous devrions observer la présence des deux espèces (molécule entière et molécule dissociée), nous observons :

- l'absence de groupements COOH par suite de la disparition de la bande à 1700 cm^{-1} ,

- la présence d'une bande au voisinage de 1600 cm^{-1} , mais déplacée vers les plus grandes fréquences par rapport à celle observée pour le milieu alcalin et cela dans le cas de l'acide picolique et l'acide nicotique. La bande correspondante de l'acide isonicotique ne subit, au contraire, pratiquement aucun déplacement entre milieu neutre et milieu alcalin.

De même que pour le milieu solide, où nous avons montré que le picolate de potassium présentait une bande COO^- ionisé à 1608 cm^{-1} et que le picolate de cuivre présentait une bande à 1639 cm^{-1} , nous pensons que ce déplacement de bande vers les plus hautes fréquences est dû au phénomène de chélation. Nous ne pensons pas que les bandes situées aussi loin de 1600 cm^{-1} puissent être attribuées à des -COO^- ionisés : en effet, en plus

du fait que la position de la vibration antisymétrique COO^- nous est fixée, de façon exclusive, par celle de nos sels alcalins, nous avons pu vérifier que la forme dipolaire incontestable de la glycine présente bien un groupement carboxyle complètement ionisé analogue à un sel alcalin donnant une bande à 1608 cm^{-1} correspondant bien aux 1610 cm^{-1} donnés par TSUBOI et coll. (44). De plus, ITO et BERSTEIN (79) montrent, comme nous, que la fréquence du carboxylate asymétrique de l'acide éthylènediamine tétracétique disodique située à 1637 cm^{-1} par suite de la liaison hydrogène, est déplacée à 1597 cm^{-1} pour le sel tétrasodique. Enfin, la chélation se trouve encore confirmée dans le cadre de notre étude, par le fait que seul, l'acide isonicotique, pour lequel cette structure chélatée est impensable, possède effectivement un spectre normal ou la bande du carboxylate n'a subi aucun déplacement. Il est normal de penser que la chélation conduit à



Nous trouvons une bande à une position intermédiaire entre le groupement acide et carboxylate.

Nous pouvons donc conclure qu'en solution aqueuse et au voisinage de leur point isoélectrique, les acides picolique et nicotique se trouvent sous forme de molécules chélatées, tandis que l'acide isonicotique se trouve simplement dissocié suivant l'équilibre classique. Mais notre étude n'est pas suffisamment approfondie, dans le cas de l'acide nicotique, pour affirmer sans réserve que ce dernier est aussi sous forme chélatée.

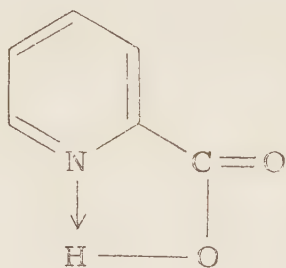
III. 5. CONCLUSIONS GENERALES.

Cette recherche infra-rouge, exclusivement basée sur l'étude qualitative de l'existence et du déplacement de bandes caractéristiques, nous a permis de préciser la nature des liaisons intervenant dans les différents états de nos produits.

Nous avons pu ainsi démontrer qu'à l'état solide, seul l'acide picolique pouvait présenter le phénomène de chélation par suite d'une analogie frappante entre son spectre et ceux de ses chélates métalliques, les deux autres acides étant sous forme de molécules neutres. En milieu organique, nous n'avons pu étudier que l'acide picolique par infra-rouge et par mesure de son moment dipolaire, ces deux techniques conduisant à penser que l'acide picolique se trouve sous forme de molécule neutre comme la plupart des acides organiques.

Enfin, l'étude des solutions aqueuses vient confirmer notre hypothèse d'une chélation des acides picolique et nicotique au voisinage de leur point isoélectrique : l'acidité en augmentant détruit cette liaison hydrogène interne par formation du chlorhydrate et l'alcalinité la détruit de même par dissociation du groupement carboxyle. Dans le cas de l'acide isonicotique, l'hypothèse d'une forme dipolaire au point isoélectrique pourrait cependant être retenue, car la dissociation ne donne naissance qu'à un groupement carboxyle ionisé dont les bandes du spectre coïncident avec celles des sels alcalins.

Nous pouvons donc conclure que l'acide picolique présente le phénomène de chélation à l'état solide et à l'état dissous dans l'eau et que la forme présente en solutions aqueuses au voisinage du point isoélectrique, est la suivante :



CHAPITRE IV.

ETUDE DES PICOLATES DE

VO^{2+} , Ti^{3+} et Fe^{3+}

IV. 1. ETUDE POTENTIOMETRIQUE.

Nous avons mis en évidence au cours du chapitre précédent, la tendance à la chélation manifestée par l'acide picolique. G. THOMAS (142), ainsi qu'un certain nombre d'auteurs se sont intéressés à la formation des chélates métalliques de cet acide et ont montré, en particulier, que ces complexes internes possédaient en général une grande stabilité. Nous avons, nous-même, entrepris de déterminer les constantes de stabilité des picolates de vanadyle et de titane^{III} en les comparant tout spécialement à ceux du fer trivalent.

Ayant décrit précédemment le principe des méthodes potentiométriques de BJERRUM et de CHABEREK, nous exposerons, dans ce chapitre, leur application au cas des picolates de VO^{2+} , Ti^{3+} et Fe^{3+} .

IV. 1. 1. - PICOLATE DE VANADYLE.

La courbe de neutralisation par la soude d'une solution contenant de l'acide picolique et des ions vanadyle est représentée par la courbe (1) figure 19 ; la courbe (2) se rapporte à la neutralisation de la même quantité d'acide picolique additionnée d'acide perchlorique en quantité égale à celle de la solution de vanadyle. Ces deux courbes correspondent aux concentrations suivantes :

Courbes.	$[VO^{2+}]$	[Ac. picolique]	$[H^+]$ initial
1	$1,438.10^{-2}$	$4,314.10^{-2}$	$8,5.10^{-3}$
2	0	$4,314.10^{-2}$	$8,5.10^{-3}$



Figure 19.

Le phénomène de chélation est responsable du décalage qu'on observe entre ces deux courbes : la courbe (1) correspondant au chélate se trouve en effet constamment en dessous de la courbe (2) qui traduit la neutralisation de l'acide picolique seul. Les protons libérés par formation du chélate s'ajoutent à l'acidité forte initiale et déplacent en A le premier point d'inflexion B observé pour l'acide picolique seul. Dans tout le domaine acide jusqu'au point A, la solution est bleu pâle, couleur

un peu différente et légèrement plus intense que celle du vanadyle seul à la même concentration. Après le saut A, la couleur vire au vert tandis qu'il se produit un effet tampon assez faible comme le montre la courbe (1) dans la zone comprise entre pH 4 et 8 ; sans venir rejoindre la courbe (2), la courbe (1) tend lentement vers les pH plus alcalins en même temps que la solution vire au jaune-brun au voisinage de pH 6. Puis la courbe (1) présente en D un nouveau ralentissement de l'accroissement du pH jusqu'à un dernier saut en E où s'achève la neutralisation.

D'après cet examen préliminaire il semblerait se former au moins trois espèces chélatées :

- l'une en milieu acide de coloration bleue,
- une autre en milieu moins acide, colorée en vert,
- enfin, une troisième, brune, en milieu fortement alcalin.

L'examen des travaux antérieurs relatifs à l'ion vanadyle (cf. p. 44) montre que cet ion subit une hydrolyse assez forte, dès que l'acidité du milieu diminue ; il se forme des ions hydroxylés solubles du type VOOH^+ . Des chélates hydroxylés peuvent alors être envisagés dans tout le domaine de pH considéré (0-14). Cependant, du fait que la première espèce chélatée se forme en milieu acide où l'ion vanadyle n'est pas encore totalement hydrolysé, on peut envisager d'utiliser la méthode de BJERRUM dans ce domaine.

C'est effectivement ce que nous avons tenté, nous réservant d'appliquer la méthode de CHABEREK pour confirmer ou infirmer les résultats obtenus d'une part, et d'autre part, pour prolonger notre étude vers le milieu alcalin où les complexes hydroxylés vraisemblablement formés ne sont plus susceptibles de l'application de la méthode de BJERRUM comme nous l'avons déjà signalé.

IV. 1.1.1. - APPLICATION DE LA METHODE DE BJERRUM

L'application des calculs de BJERRUM (cf. page 19) a été effectuée à partir de cinq courbes de neutralisation, tracées point par point, le tableau V résumant simplement les conditions expérimentales.

TABLEAU V.

Courbes	$[VO^{2+}]$	[Ac. picolique]	$\frac{[\text{acide picolique}]}{[VO^{2+}]}$	$[H^+]$ initial
1	$7,21.10^{-3}$	$1,443.10^{-2}$	2	$4,46.10^{-3}$
2	$7,21.10^{-3}$	$2,165.10^{-2}$	3	$4,46.10^{-3}$
3	$7,21.10^{-3}$	$3,61.10^{-2}$	5	$4,46.10^{-3}$
4	$7,21.10^{-3}$	$3,61.10^{-2}$	5	$1,337.10^{-2}$
5	$7,14.10^{-3}$	$7,54.10^{-2}$	10	$1,544.10^{-2}$

En arrêtant les calculs au voisinage du premier saut correspondant à la neutralisation des protons "forts" (point A - figure 19), on obtient les courbes de formation correspondantes, représentées sur la figure 20, les différentes valeurs étant consignées dans les tableaux VI à X.

L'examen des courbes (1) à (5) de la figure 20 ((1) et (2) étant confondues) montre que lorsque le rapport acide picolique : ion vanadyle varie de 2 à 10, les courbes de formation se déplacent progressivement vers les pA décroissants ; la position de la courbe (5), qui correspond au décalage le plus important, n'a d'ailleurs rien d'aberrant comme nous l'ont prouvé des vérifications soignées.

On peut supposer que le déplacement est dû à l'hydrolyse de l'espèce chélatée lorsque le pH croît : il y a alors compétition entre les ions A^- de

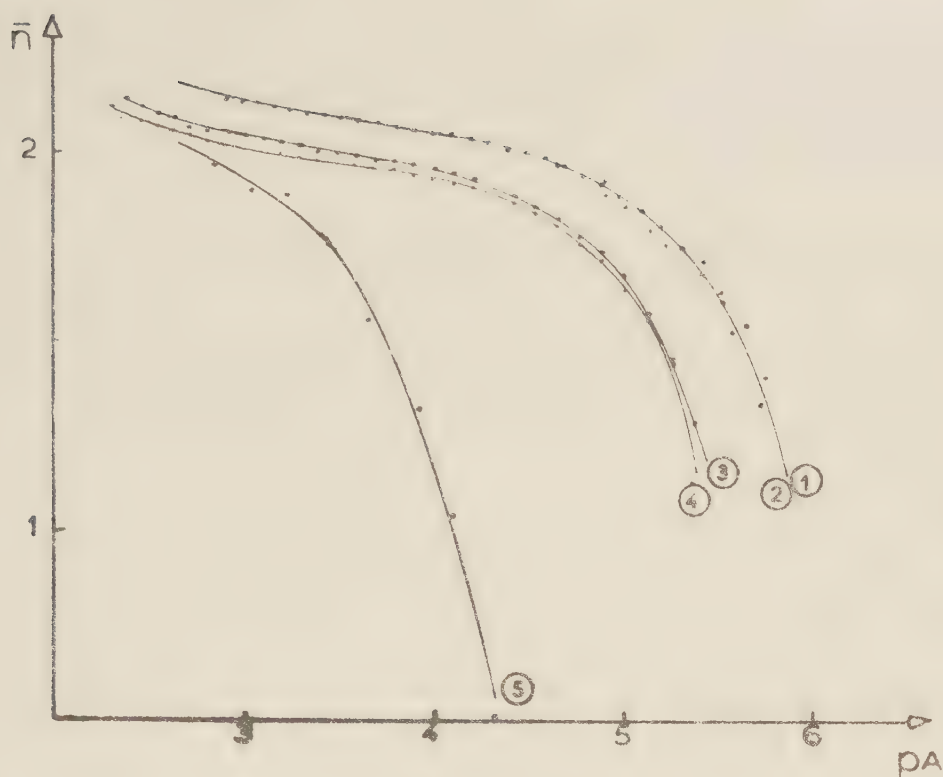


Figure 20.

l'acide picolique et les ions OH^- , et de ce fait les protons provenant de l'hydrolyse s'ajoutent à ceux de la formation du chélate. On doit alors obtenir un nombre de formation supérieur à la valeur entière $\bar{n} = 2$. Effectivement les courbes (1) (2) et (3) présentent des paliers pour des valeurs supérieures à 2. La courbe (5) au contraire, obtenue avec un excès de 10 présente toujours des valeurs de $\bar{n} < 2$.

Il convient de remarquer en outre que les courbes de formation donnent dès le départ, des valeurs élevées de $\bar{n}$ ($\bar{n} > 1$) et qu'elles atteignent rapidement $\bar{n} = 2$, ce qui signifie que le chélate VOA_2 est formé dès le milieu acide. Dans ce domaine de pH, la variation de la concentration en ions hydrogène provenant de la chélation se trouve alors très inférieure à celle de l'acidité initiale de la solution. Au fur et à mesure que l'excès d'agent chélatant croît, cette acidité augmente et la mesure du pH n'est plus suffisamment sensible pour suivre le phénomène de chélation.

Il nous apparaît, en conclusion, que les phénomènes d'hydrolyse ainsi que le manque de sensibilité des mesures de pH en milieu très acide

déforment les courbes de formation de BJERRUM ; ces dernières qui présentent une inflexion très marquée pour $\bar{n} = 2$, permettent de penser qu'il se forme, en milieu acide, un premier chélate de formule VOA_2 ; les résultats du prochain paragraphe confirmeront ce point de vue.

IV. 1.1.2. - APPLICATION DE LA METHODE DE CHABEREK.

Nous avons vu, au cours de la première partie (cf. p. 26), tout le parti qu'a su tirer CHABEREK (31) de l'étude des courbes de neutralisation : en faisant varier simplement, dans les solutions soumises à la neutralisation, le rapport agent chélatant : ion métallique, il a pu en effet déduire les formules des complexes hydroxylés.

Il nous a donc paru intéressant de compléter les renseignements donnés par la méthode de BJERRUM en appliquant au système acide picolique-vanadoyle le mode opératoire de CHABEREK.

La figure 21 représente les courbes de neutralisation réalisées dans les conditions du tableau XI.

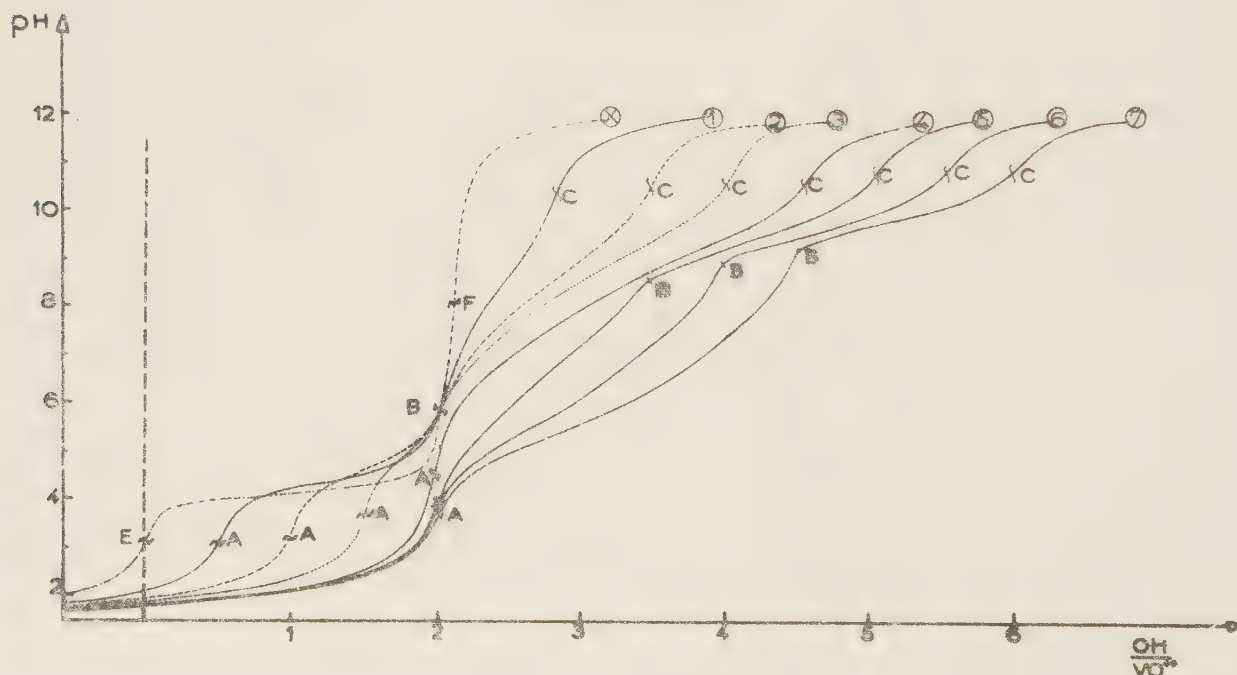


Figure 21.

TABLEAU VI (courbe 1)

pH	$[\text{Na}^+]$	$S = [\text{Na}] + [\text{H}] - E$	$T_{\text{HA}} - S$	$[\text{A}^-]$	τ_A	$\bar{\alpha}$
2,00	$2,99 \cdot 10^{-3}$	$0,84 \cdot 10^{-2}$	$0,603 \cdot 10^{-2}$	$1,31 \cdot 10^{-6}$	5,88	1,16
2,20	8,31 "	1,016 "	0,427 "	1,80 "	5,74	1,41
2,40	$1,15 \cdot 10^{-2}$	1,10 "	0,343 "	2,62 "	5,58	1,53
2,60	1,38 "	1,18 "	0,223 "	2,96 "	5,53	1,64
2,80	1,53 "	1,24 "	0,203 "	3,90 "	5,41	1,72
3,00	1,63 "	1,28 "	0,163 "	6,04 "	5,22	1,76
3,20	1,70 "	1,31 "	0,123 "	7,44 "	5,13	1,80
3,40	1,75 "	1,34 "	0,103 "	$1,00 \cdot 10^{-5}$	5,00	1,86
3,60	1,79 "	1,36 "	0,083 "	1,3 "	4,89	1,89
3,80	1,82 "	1,39 "	0,053 "	1,31 "	4,80	1,93
4,00	1,84 "	1,40 "	0,043 "	1,71 "	4,77	1,94
4,20	1,86 "	1,42 "	0,023 "	1,46 "	4,84	1,97
4,40	1,87 "	1,42 "	0,023 "	2,31 "	4,64	1,97

TABLEAU VII (courbe 2).

pH	$[\text{Na}^+]$	$S = [\text{Na}] + [\text{H}] - E$	$T_{\text{HA}} - S$	$[\text{A}^-]$	pA	$\bar{n}$
2,00	$0,561 \cdot 10^{-2}$	$1,115 \cdot 10^{-2}$	$1,050 \cdot 10^{-2}$	$2,28 \cdot 10^{-6}$	5,64	1,55
2,20	1,029 "	1,212 "	0,953 "	$4,02 \cdot 10^{-6}$	5,40	1,68
2,40	1,351 "	1,303 "	0,862 "	$6,38 \cdot 10^{-6}$	5,18	1,81
2,60	1,556 "	1,361 "	0,804 "	$1,07 \cdot 10^{-5}$	4,97	1,89
2,80	1,694 "	1,407 "	0,758 "	$1,46 \cdot 10^{-5}$	4,77	1,95
3,00	1,781 "	1,435 "	0,730 "	$2,70 \cdot 10^{-5}$	4,57	1,99
3,20	1,841 "	1,458 "	0,707 "	$4,28 \cdot 10^{-5}$	4,37	2,01
3,40	1,887 "	1,480 "	0,685 "	$6,67 \cdot 10^{-5}$	4,18	2,04
3,60	1,913 "	1,492 "	0,673 "	$1,051 \cdot 10^{-4}$	3,98	2,05
3,80	1,938 "	1,508 "	0,657 "	$1,63 \cdot 10^{-4}$	3,79	2,07
4,00	1,962 "	1,526 "	0,639 "	$2,56 \cdot 10^{-4}$	3,59	2,085
4,20	1,991 "	1,551 "	0,614 "	$3,89 \cdot 10^{-4}$	3,41	2,10
4,40	2,020 "	1,578 "	0,587 "	$5,90 \cdot 10^{-4}$	3,23	2,11
4,60	2,066 "	1,623 "	0,542 "	$8,64 \cdot 10^{-4}$	3,06	2,13
4,80	2,112 "	1,668 "	0,497 "	$1,25 \cdot 10^{-3}$	2,90	2,15

TABLEAU VIII (courbe 3)

pH	$[\text{Na}^+]$	$S = [\text{Na}] + [\text{H}] - E$	$T_{\text{HA}} - S$	$[\text{A}^-]$	pA	$\bar{n}$
2,00	$0,495 \cdot 10^{-2}$	$1,049 \cdot 10^{-2}$	$2,561 \cdot 10^{-2}$	$5,57 \cdot 10^{-6}$	5,25	1,45
2,20	0,995 "	1,180 "	2,430 "	$1,03 \cdot 10^{-5}$	4,99	1,64
2,40	1,322 "	1,274 "	2,336 "	$1,78 \cdot 10^{-5}$	4,75	1,76
2,60	1,527 "	1,332 "	2,278 "	$3,03 \cdot 10^{-5}$	4,52	1,84
2,80	1,657 "	1,370 "	2,240 "	$4,30 \cdot 10^{-5}$	4,37	1,89
3,00	1,740 "	1,392 "	2,218 "	$8,22 \cdot 10^{-5}$	4,09	1,92
3,20	1,798 "	1,415 "	2,195 "	$1,33 \cdot 10^{-4}$	3,88	1,94
3,40	1,841 "	1,435 "	2,175 "	$2,12 \cdot 10^{-4}$	3,67	1,96
3,60	1,875 "	1,454 "	2,156 "	$3,37 \cdot 10^{-4}$	3,47	1,97
3,80	1,916 "	1,486 "	2,124 "	$5,26 \cdot 10^{-4}$	3,28	1,99
4,00	1,964 "	1,528 "	2,082 "	$8,26 \cdot 10^{-4}$	3,08	2,00
4,20	2,025 "	1,585 "	2,025 "	$1,28 \cdot 10^{-3}$	2,89	2,02
4,40	2,112 "	1,670 "	1,940 "	$1,95 \cdot 10^{-3}$	2,71	2,05
4,60	2,225 "	1,782 "	1,828 "	$2,91 \cdot 10^{-3}$	2,54	2,07
4,80	2,382 "	1,938 "	1,722 "	$4,33 \cdot 10^{-3}$	2,36	2,09
5,00	2,568 "	2,123 "	1,487 "	$5,95 \cdot 10^{-3}$	2,23	2,12

TABLEAU IX (courbe 4)

pH	$[Na^+]$	$S = [Na] + [H] - E$	$T_{HA} - S$	$[A^-]$	pA	$\bar{n}$
2,00	$1,394 \cdot 10^{-3}$	$1,057 \cdot 10^{-2}$	$2,558 \cdot 10^{-2}$	$5,56 \cdot 10^{-6}$	5,25	1,46
2,20	1,916 "	"	$2,400 \cdot 10^{-2}$	$1,01 \cdot 10^{-5}$	4,99	1,68
2,40	2,225 "	"	2,324 "	$1,77 \cdot 10^{-5}$	4,75	1,78
2,60	2,428 "	"	2,268 "	$3,01 \cdot 10^{-5}$	4,52	1,86
2,80	2,561 "	"	2,237 "	$4,30 \cdot 10^{-5}$	4,37	1,91
3,00	2,648 "	"	2,199 "	$8,15 \cdot 10^{-5}$	4,09	1,95
3,20	2,706 "	"	2,178 "	$1,32 \cdot 10^{-4}$	3,88	1,97
3,40	2,747 "	"	2,160 "	$2,10 \cdot 10^{-4}$	3,68	1,98
3,60	2,788 "	"	2,134 "	$3,33 \cdot 10^{-4}$	3,48	2,00
3,80	2,829 "	"	2,102 "	$5,20 \cdot 10^{-4}$	3,28	2,02
4,00	2,875 "	"	2,062 "	$8,18 \cdot 10^{-4}$	3,09	2,035
4,20	2,935 "	"	2,006 "	$1,27 \cdot 10^{-3}$	2,90	2,05
4,40	3,022 "	"	1,921 "	$1,93 \cdot 10^{-3}$	2,71	2,065
4,60	3,136 "	"	1,808 "	$2,88 \cdot 10^{-3}$	2,54	2,10
4,80	3,293 "	"	1,652 "	$4,16 \cdot 10^{-3}$	2,38	2,14
5,00	3,484 "	"	1,462 "	$5,85 \cdot 10^{-3}$	2,23	2,165

TABLEAU X (courbe 5).

pH	$[Na^+]$	$S = [Na] + [H] - E$	$T_{HA} - S$	$[A^-]$	pA	$\bar{n}$
2,00	$1,351 \cdot 10^{-2}$	$0,807 \cdot 10^{-2}$	$6,733 \cdot 10^{-2}$	$1,755 \cdot 10^{-5}$	4,835	-
2,20	1,920 "	1,007 "	6,533 "	$4,25 \cdot 10^{-5}$	4,5597	-
2,40	2,274 "	1,128 "	6,412 "	$8,42 \cdot 10^{-5}$	4,3102	0,5
2,60	2,521 "	1,228 "	6,312 "	$8,390 \cdot 10^{-5}$	4,0866	1,04
2,80	2,666 "	1,281 "	6,259 "	$1,20 \cdot 10^{-4}$	3,9202	1,32
3,00	2,763 "	1,319 "	6,221 "	$2,32 \cdot 10^{-4}$	3,6374	1,56
3,20	2,843 "	1,362 "	6,178 "	$3,73 \cdot 10^{-4}$	3,4306	1,76
3,40	2,922 "	1,418 "	6,122 "	$5,74 \cdot 10^{-4}$	3,2247	1,89
3,60	2,93 "	1,448 "	5,914 "	$9,25 \cdot 10^{-4}$	3,0344	1,90
3,80	3,085 "	1,557 "	5,983 "	$1,48 \cdot 10^{-3}$	2,8293	1,97
4,00	3,225 "	1,691 "	5,849 "	$2,32 \cdot 10^{-3}$	2,6343	2,03
4,20	3,402 "	1,864 "	5,676 "	$3,59 \cdot 10^{-3}$	2,4440	1,97
4,40	3,630 "	2,090 "	5,450 "	$5,46 \cdot 10^{-3}$	2,2614	2,17

TABLEAU XI.

Acidité initiale $8,5 \cdot 10^{-3}$

Courbes	[Ac. picolique]	$[VO^{2+}]$	Rapports
X	0	$1,438 \cdot 10^{-2}$	-
1	$0,719 \cdot 10^{-2}$	$1,438 \cdot 10^{-2}$	0,5
2	$1,438 \cdot 10^{-2}$	$1,438 \cdot 10^{-2}$	1,0
3	$2,157 \cdot 10^{-2}$	$1,438 \cdot 10^{-2}$	1,5
4	$2,876 \cdot 10^{-2}$	$1,438 \cdot 10^{-2}$	2,0
5	$3,596 \cdot 10^{-2}$	$1,438 \cdot 10^{-2}$	2,5
6	$4,314 \cdot 10^{-2}$	$1,438 \cdot 10^{-2}$	3,0
7	$5,030 \cdot 10^{-2}$	$1,438 \cdot 10^{-2}$	3,5

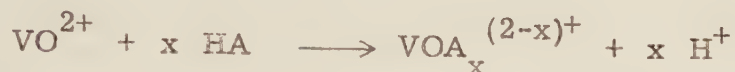
L'ensemble de ces courbes présente, dans tout le domaine envisagé ($0 < \text{pH} < 14$) trois points d'inflexion ou de changement d'allure (A, B, C) dont les abscisses pourront être reliées aux différents processus proposés. Seule la courbe (4) (rapport 2) ne comporte que les points A et C.

Les premiers points d'inflexion A, B et C correspondent respectivement aux quantités d'ions hydroxyle OH^- indiquées dans le tableau XII, compte tenu de l'acidité initiale E de la solution de vanadyle ($HClO_4$).

Ces abscisses sont exprimées en équivalents d'hydroxyles, c'est-à-dire en rapports soude : vanadyle. La courbe (X) (figure 21) représente la neutralisation d'une quantité de vanadyle identique à celle choisie pour chacune des 7 courbes précédentes : le point E correspond à la fin de la neutralisation de l'acide perchlorique initial et le point F la fin de la précipitation de l'hydroxyle de vanadyle tout le long du palier quasi-horizontale à pH 4. Nous remarquons que le point F, devant en principe correspondre à la fixation de 2 hydroxyles par vanadyle pour former l'hydroxyde $VO(OH)_2$, présente une abscisse légèrement supérieure à 2, du fait qu'au cours de la neutralisation la formation du précipité absorbe un peu de soude en excès. La valeur fixée pour 2 hydroxyles a donc été calculée à partir de la concentration initiale de VO^{2+} ($1,438 \cdot 10^{-2}$ M).

Discussion des courbes (Fig. 21, p. 98).

Les abscisses des premiers points d'inflexion A s'interprètent aisément si l'on admet qu'ils représentent tous la fin de la neutralisation de l'acidité forte correspondant aux protons libérés exclusivement par l'acide picolique suivant la réaction :



x pouvant prendre n'importe quelle valeur inférieure ou égale à 2.

Pour les courbes 1 2 3 les valeurs de x sont respectivement 0,5, 1 et 1,5 qui déterminent les abscisses des points A, identiques aux rapports HA/VO. A partir de la courbe 4 correspondant à x = 2, l'abscisse du point A se stabilise à la valeur OH/VO = 2 car pour tous les rapports HA/VO supérieurs ou égaux à 2 la formation du chélate obéissant à l'équation :



libère invariablement 2 protons.

Au delà de la première inflexion A, toutes les courbes présentent des changements d'allure d'interprétation plus délicate.

On pourrait d'abord admettre que la consommation de base après le premier virage correspond à la neutralisation de l'excès de VO^{2+} non chélaté lorsqu'il y a défaut d'acide picolique (courbes ① ② ③) ou bien à la neutralisation de l'excès d'acide picolique (courbes ⑤ ⑥ ⑦).

Cette interprétation simple n'est certainement pas valable car, s'il en était ainsi, toutes les courbes (de ① à ⑦) ne devraient présenter qu'une seule inflexion B après la première A dont nous venons de voir la signification. L'expérience montre au contraire que ces courbes présentent en général deux changements d'allure B et C. Si nous considérons d'autre part la courbe X correspondant à la neutralisation de l'ion vanadyle seul, on constate que l'apparition du précipité de $\text{VO}(\text{OH})_2$, à partir du point E est marquée par un effet tampon très prononcé pour un pH voisin de 4. Or, à l'exception de la courbe ① qui accuse encore un effet tampon assez sensible et dont le tracé s'accompagne d'une précipitation d'hydroxyde très nettement visible entre A et B, les phénomènes observés lors de l'enregistrement des courbes suivantes sont différents : l'effet tampon est à peine sensible et surtout aucun précipité d'hydroxyde n'apparaît.

Nous avons donc été conduit à admettre, qu'en présence d'acide picolique, il se forme, lorsque le pH augmente au delà du point A, des complexes hydroxylés solubles préférentiellement à l'hydroxyde simple peu soluble $\text{VO}(\text{OH})_2$.

En écrivant alors que le chélate VOA_2 formé en A s'hydrolyse suivant la réaction générale :



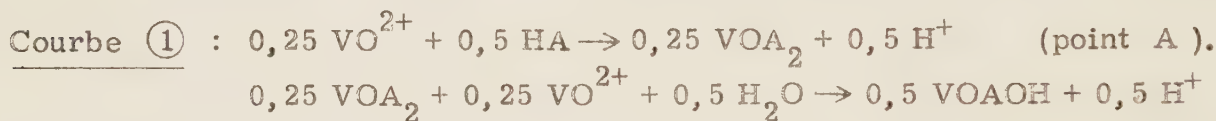
et que l'agent chélatant libéré réagit ensuite sur l'ion vanadyle en excès :



il vient finalement, en faisant la somme des deux équations précédentes :



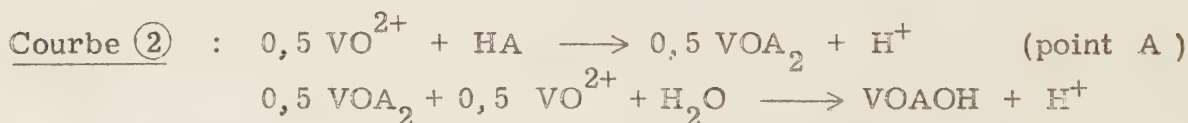
Il est par ailleurs évident que la formule du complexe hydroxylé et la valeur de x par conséquent, doivent être compatibles avec les quantités de protons déterminant la quantité d'équivalents de soude consommés au point B donc à l'abscisse de ce point. Comme le montrent les équations ci-dessus qui correspondent aux réactions d'hydrolyse dans le cas des courbes (1) (2) et (3), c'est le complexe $\text{VOA}(\text{OH})_x$ ($x = 1$) qui rend compte des abscisses observées.



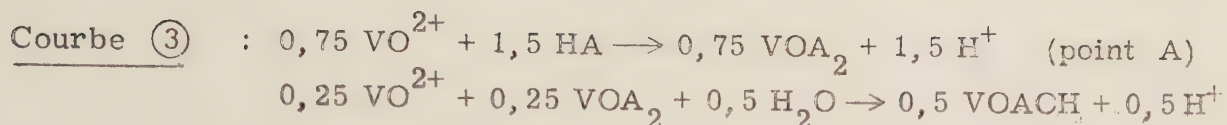
Comme il reste, dans ce cas, $0,5 \text{VO}^{2+}$ qui peuvent donner lieu à un précipité d'hydroxyde $\text{VO}(\text{OH})_2$ qu'on observe effectivement, on doit ajouter l'équation :



Nous voyons donc que l'abscisse au point B correspond bien à $2 \text{OH}/\text{VO}$ puisque l'ensemble des réactions écrites libèrent $0,5 + 0,5 + 1 = 2$ protons.

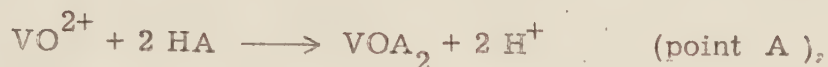


Ces 2 protons libérés donnent encore $2 \text{OH}/\text{VO}$ pour l'abscisse du point B .



Ici encore, les deux protons libérés consommeront 2 OH jusqu'au point B.

La courbe (4) qui correspond au mélange contenant l'ion vanadyle et l'acide picolique en quantités stoechiométriques donnera lieu à la seule réaction :



l'inflexion B ayant disparu pour cette courbe.

L'évolution des solutions vers les pH plus alcalins encore se traduit comme nous l'avons dit par un brunissement en même temps que différents accidents se produisent sur les courbes.

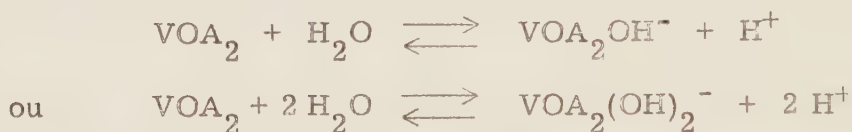
Toutes en effet présentent un point d'inflexion C à pH 11 environ, tandis que trois d'entre elles (5) (6) et (7) possèdent une cassure aux différents points B. Ces cassures n'interviennent que lorsque l'acide picolique est en excès par rapport à la quantité stoechiométrique 2 et en outre, leurs positions suivent graduellement les différents excès (0,5 - 1,0, puis 1,5). Ce déplacement des points B entraîne également un déplacement des points C. On peut donc penser à juste raison que la cassure aux différents points B est due à la neutralisation de l'excès d'agent chélatant par rapport à la quantité stoechiométrique.

Ainsi, pour le rapport 2 (courbe (4)) et pour les rapports supérieurs (courbes (5) (6) (7)), si on tient compte des OH⁻ nécessaires à la neutralisation de l'excès d'acide picolique, on obtient un écart identique de 2,5 OH⁻ entre les points B et A figurant la fin des premiers processus de chélation exposés plus haut, et les points C.

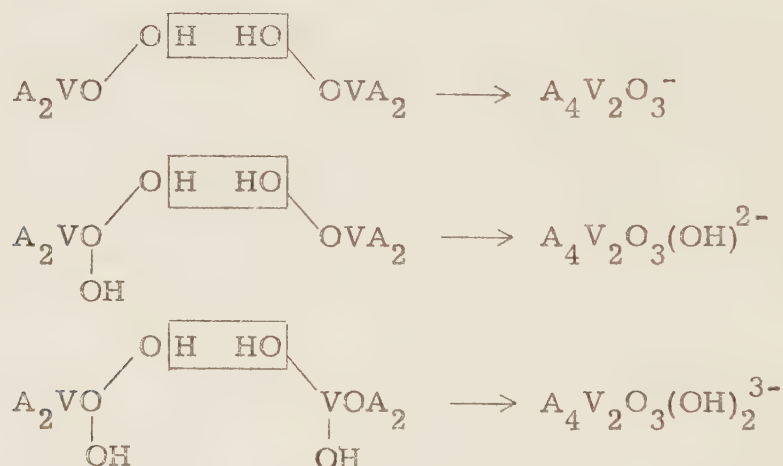
Compte tenu du fait que la solution reste claire sans précipitation dans ce domaine fortement alcalin et prend une couleur brune analogue à celles des hypovanadates également solubles, on peut penser qu'il se forme des espèces du type hypovanadate complexe ; de plus le rapport 2,5 OH⁻ par ion vanadyle ne peut être justifié que par la formation d'un complexe polynucléaire où le rapport OH : vanadyle peut être différent d'un nombre entier. En outre, les points B caractérisant un excès d'acide picolique, il semble probable que l'espèce formée contient deux molécules d'acide par ion vanadyle.

Cependant cette hypothèse n'est plus valable lorsque l'agent chélatant se trouve en défaut. La résolution de ce problème s'avère extrêmement complexe ; nous pouvons seulement émettre l'hypothèse d'un processus de polynucléation. Si l'on se reporte aux données de la littérature sur la structure des hypovanadates, des hypomolybdates et hypochromates, on peut admettre que le processus serait le suivant :

dans un premier temps, marqué par le ralentissement des courbes de neutralisation, l'espèce VOA_2 subirait une hydrolyse analogue à celle du complexe VOAOH déjà mentionné plus haut :



On peut alors envisager une dimérisation entre les différentes espèces :



Ce ne sont là que des hypothèses que nous avons établies par analogie avec les structures d'hypovanadates connus et avec les processus de polynucléation déjà signalés par CHABEREK (34 bis) pour différents systèmes de chélation. Si l'on voulait s'assurer des formules de ces complexes en milieu alcalin il faudrait appliquer à ce système une méthode plus générale telle que celle de LEFEBVRE (85) par exemple. Nous n'avons cependant pas cru devoir le faire en raison de la faible stabilité des individualités qui se forment aux pH élevés.

IV. 1.1.3. - CONCLUSION.

L'allure des courbes de formation de BJERRUM tendant vers des valeurs $\bar{n} = 2$ laissent bien supposer qu'il se forme le picolate de vanadyle VOA_2 mais les déplacements de ces courbes de formation en fonction du rapport ligand-métal sont à attribuer vraisemblablement à un phénomène d'hydrolyse.

Les courbes de neutralisation selon CHABEREK apportent une confirmation sur ces deux points tout en permettant d'avancer quelques hypothèses supplémentaires relatives aux espèces pouvant se former en milieu alcalin.

Si ces deux méthodes nous permettent de conclure que les espèces formées entre l'acide picolique et l'ion vanadyle répondent aux formules VOA_2 et VOAOH , respectivement entre pH 1,80 et 4 et entre pH 4 et 8, aucune d'entre elles ne permet de calculer avec précision les constantes de stabilité. Le déplacement des courbes de formation (Figure 20) s'avère en effet incompatible avec la méthode de détermination des constantes de BJERRUM (cf. p. 18) en prenant les valeurs de pA aux demi-valeurs de $\bar{n}$. Nous verrons dans les paragraphes suivants que la méthode spectrophotométrique permet au contraire de résoudre ce problème.

IV. 1.2. - PICOLATE DE TITANE TRIPOSITIF.

La courbe de neutralisation, par la soude, (dans les conditions expérimentales exposées plus haut) du picolate de titane tripositif est représentée sur la figure 22 (courbe ①) ; la courbe ② représente la neutralisation de la même quantité d'acide picolique possédant la même acidité initiale que la solution de TiCl_3 . Ces deux courbes correspondent aux concentrations suivantes

	$[\text{Ti}^{3+}]$	[acide picolique]	$[\text{H}^+]$ initial
Courbe 1	$2,81 \cdot 10^{-3}$	$7,43 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-2}$
Courbe 2	0	$7,43 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-2}$

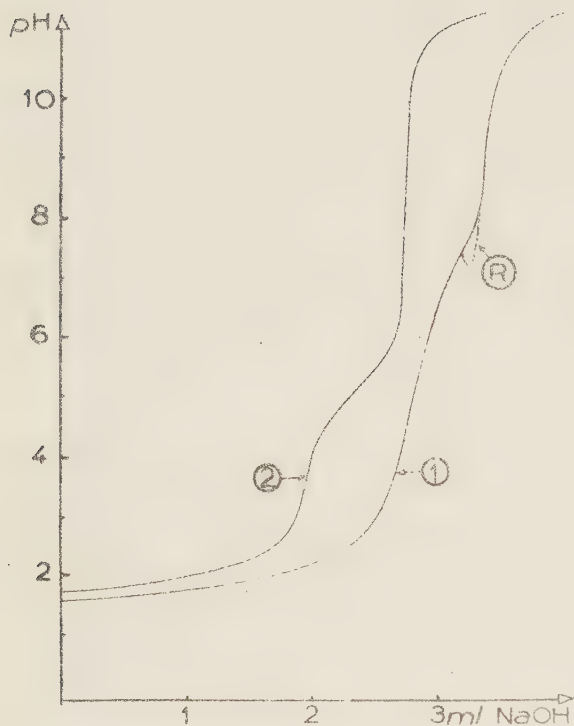


Figure 22.

La courbe (2) présente deux points d'inflexion :

- aux environs de 3,7, l'acidité initiale ($2 \cdot 10^{-2}$ M) est neutralisée ;

- aux environs de 8,5, l'acide picolique ($7,43 \cdot 10^{-3}$ M) est neutralisée.

La courbe (1) est décalée par rapport à la courbe (2) du fait que la chélation du Titane libère les protons de l'acide picolique sous forme d'acidité forte.

Lors de la préparation du mélange en caisse étanche, une coloration rouge apparaît ; au cours de la neutralisation, cette coloration s'intensifie jusque vers pH 4 où se produit le saut ; puis la couleur vire au violet intense (on ne peut plus distinguer les électrodes à l'intérieur du récipient potentiométrique). Enfin, en même temps que la solution se colore en bleu, il se produit un ralentissement du pH vers pH 7,5. Cette coloration

bleue persiste jusqu'à la fin de la neutralisation.

Si l'on trace cette même courbe point par point (au lieu d'en faire un enregistrement continu comme pour la courbe (1)), on constate une bonne reproductibilité des mesures jusque vers pH 7,5 ; le pH devient ensuite très instable et la courbe présente alors le creux anormal R. Pensant que cette anomalie R pouvait être attribuée à une précipitation du complexe bleu et à un entraînement de soude dans le précipité, nous avons repris les expériences précédentes en milieu dix fois plus dilué ; bien que le complexe bleu semble demeurer soluble dans ces conditions, l'anomalie R subsiste. D'autres essais, dans lesquels on a opéré en sens inverse, c'est-à-dire en neutralisant par HCl une solution alcaline de picolate de Ti^{III} n'ont pas été plus concluants car il se forme un précipité en milieu alcalin et les équilibres de potentiels sont très longs à atteindre ; la courbe de neutralisation bien que régulière dans ces conditions, demeure entachée d'incertitude.

De ces observations préliminaires, nous retiendrons cependant les points suivants :

- il existe vraisemblablement au moins deux picolates distincts : l'un rouge en milieu acide, l'autre bleu en milieu alcalin ;

- si le complexe rouge semble se former rapidement et doit pouvoir se prêter à une étude potentiométrique plus approfondie, le complexe bleu par contre paraît obéir à une cinétique de formation plus compliquée ;

- les deux courbes (1) et (2) , d'autre part, ne se coupent pas, ce qui tendrait à prouver qu'en plus d'une simple libération de protons sous forme d'acidité forte il se produit vers pH 5 une consommation supplémentaire d'ions hydroxyles conduisant à la formation d'un complexe basique.

Pour toutes ces raisons, nous limiterons notre étude à celle du picolate rouge, c'est-à-dire à celui se formant en milieu acide.

IV. 1.2.1. - APPLICATION DE LA METHODE DE BJERRUM.

Au moyen de trois courbes de neutralisation par la soude effectuées sur le picolate de titane, limitées au domaine du chélate rouge, et tracées point par point au 3/100 d'unité pH près, nous avons déterminé les nombres de formation $\bar{n}$ (tableaux XIII, XIV, et XV). Les conditions opératoires étaient les suivantes :

$$T_{HA} = 2.10^{-2} \text{ M} ; \quad T_{Ti} = 1,677.10^{-3} \text{ M} ; \quad \text{Rapport } 12 ;$$

$$[H^+] \text{ initial} = 10^{-2}$$

Les différents points obtenus se situent sur trois courbes de formation (Figure 23) dont deux peuvent être considérées comme confondues, l'échelle des pA ayant été particulièrement aggrandie.

En remarquant que les mesures ont été effectuées en milieu acide, il convient de tenir compte de la première constante d'acidité de l'acide picolique (cf. remarque, p. 23) : la figure 24 illustre la modification des courbes de formation qui en résulte : la courbe (1) correspondant à la courbe moyenne des points (Figure 23) se trouve alors déplacée vers les pA plus élevés et se transforme en une courbe (2) que nous retiendrons finalement pour les discussions ci-dessous.

Nous constatons

1°) que le nombre de formation $\bar{n}$ tend vers 3 lorsque les pA décroissent ce qui montre que le titane tripositif fixerait statistiquement trois molécules d'acide picolique en conduisant à un chélate de formule : TiA_3 ;

2°) que le calcul de BJERRUM permet de déterminer le logarithme de la constante de stabilité globale du complexe qui est la somme des logarithmes des constantes partielles correspondant aux trois complexes successifs hypothétiques TiA^{2+} , TiA_2^+ et TiA_3 ;

- en utilisant selon BJERRUM, les valeurs de pA aux demi-valeurs de $\bar{n}$, sur la courbe de formation, on obtient :

$$\log k_1 = 4,60$$

$$\log k_2 = 5,19$$

$$\log k_3 = 5,41.$$

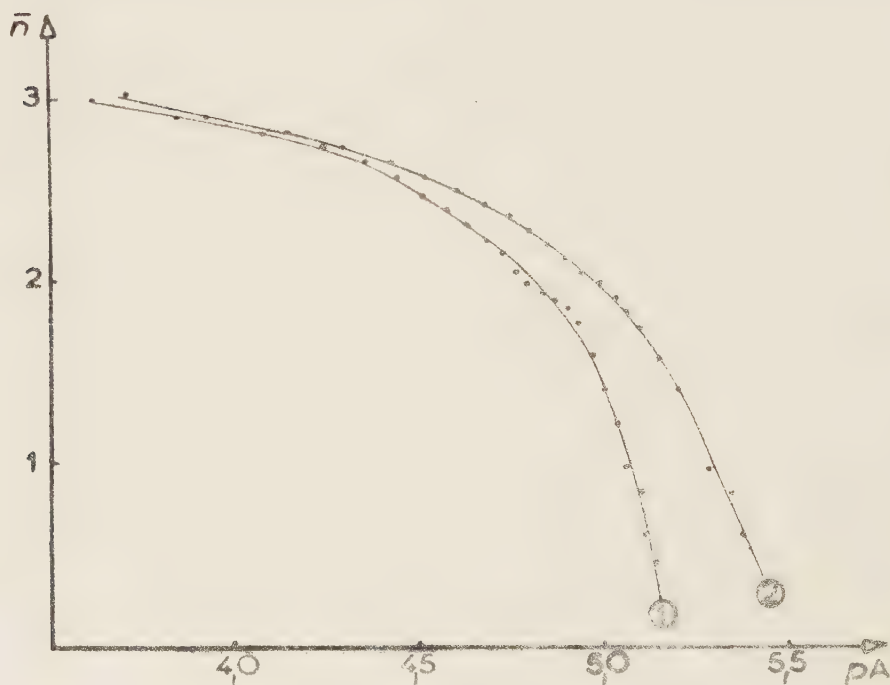


Figure 24.

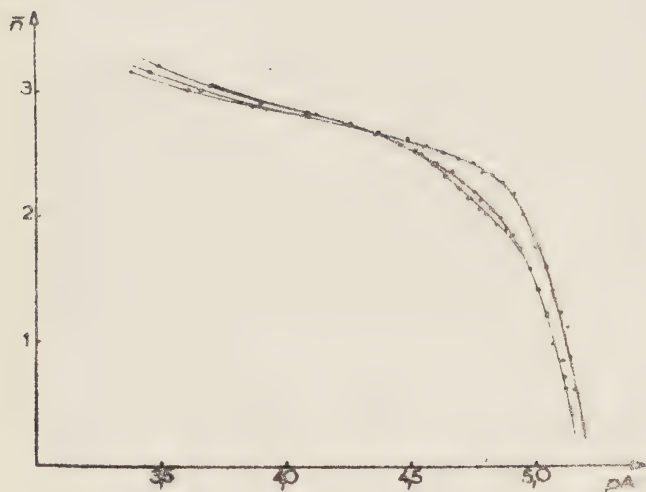


Figure 23.

D'où une constante globale $\log K = 15,20$.

en utilisant la valeur Δ de la pente de la tangente au point milieu de la courbe de formation ($\bar{n} = 1,5$), on peut calculer le facteur de répartition x . (cf. p. 17).

$$\Delta = -0,4343 \frac{d\bar{n}}{dpA} = 1,52 \quad x = \sqrt{\frac{9 - 4\Delta}{12\Delta - 3}} = 0,44$$

k_2 étant prise comme constante moyenne, nous tirons les deux autres constantes par application des formules 22 (cf. p. 19) :

$$\log k_1 = 4,97 \quad \log k_2 = 5,19 \quad \log k_3 = 5,20$$

$$\text{et } \log K = 15,36.$$

Ainsi la forme de la courbe (2) (Fig. 24), de même que la faible valeur du facteur de répartition ($x = 0,44$) montre que la chélation du titane par l'acide picolique conduirait au seul complexe rouge dans le domaine de pH envisagé. La poursuite des calculs au delà du ralentissement très net observé pour $\bar{n} = 3$ montre que la courbe traverse la valeur $\bar{n} = 3$, comme s'il se formait un autre complexe plus riche en acide picolique. Nous croyons plutôt, qu'il apparait un complexe hydroxylé dont la formule et la constante ne peuvent être obtenues par la méthode de BJERRUM : les protons libérés par suite de la formation d'un complexe du type TiA_2OH selon l'équilibre d'hydrolyse :



ne peuvent plus, en effet, être assimilés à la libération de protons provenant de l'acide picolique libre intervenant dans la chélation selon les équilibres (25) et les calculs exposés plus haut ne sont plus valables. Seule la méthode de CHABEREK peut nous renseigner sur l'espèce complexe formée à $pH > 3,5$.

En outre, si cette courbe de formation obtenue pour un grand excès d'acide picolique par rapport à la quantité théorique correspondant à la formation de TiA_3 , tend vers $\bar{n} = 3$, d'autres courbes de formation correspondant à des excès moindres s'accordent toutes pour tendre vers $\bar{n} = 3$, mais elles sont déplacées vers des pA plus forts. Le chélate TiA_3 , dans lequel les trois molécules d'agent chélatant satisfont l'hexacoordination de l'ion Ti^{3+} est analogue à celui obtenu par G. THOMAS (142) avec le fer et l'acide picolique : cet auteur montre en effet que la méthode de BJERRUM, appliquée au système acide picolique- Fe^{3+} , conduit à la détermination d'un chélate FeA_3 de constante globale $\log K_3^O = 16,03$; ce composé a même été isolé à l'état solide et le rapport de trois molécules d'acide picolique pour un ion ferrique a été vérifié. Le fait qu'on aboutisse à un résultat analogue dans le cas du Ti^{3+} n'a rien de surprenant ; nous avons cru cependant utile d'essayer d'en apporter une confirmation supplémentaire en utilisant la méthode de CHABEREK.

TABLEAU XIII.

NaOH	pH	$[H^+] \cdot 10^{-3}$	$[A^-] \cdot 10^{-6}$	pA	pA corrigé	$\bar{n}$
0	1,97	10,75	7,16	5,145	4,875	0,45
0,1	2,00	10,00	7,60	5,118	4,86	0,60
0,2	2,03	9,40	7,76	5,110	4,87	0,83
0,3	2,06	8,61	8,55	5,068	4,84	0,96
0,4	2,10	8,00	9,00	5,046	4,83	1,19
0,5	2,13	7,33	9,65	5,011	4,81	1,39
0,6	2,18	6,65	10,44	4,981	4,80	1,57
0,7	2,23	5,93	11,51	4,939	4,77	1,74
0,75	2,25	5,56	12,18	4,914	4,75	1,82
0,80	2,28	5,19	12,96	4,887	4,74	1,90
0,85	2,32	4,83	13,80	4,860	4,72	1,98
0,90	2,36	4,42	15,00	4,824	4,69	2,03
0,95	2,39	4,05	16,25	4,789	4,67	2,11
1,00	2,43	3,69	17,68	4,752	4,64	2,19
1,05	2,48	3,33	19,42	4,712	4,61	2,27
1,10	2,53	2,97	21,59	4,666	4,575	2,355
1,15	2,59	2,58	24,68	4,608	4,53	2,42
1,20	2,66	2,20	28,72	4,542	4,47	2,49
1,25	2,74	1,83	34,25	4,465	4,405	2,56
1,30	2,83	1,49	41,64	4,380	4,33	2,65
1,35	2,94	1,13	54,41	4,264	4,22	2,73
1,40	3,09	0,80	75,60	4,121	4,09	2,82
1,45	3,31	0,485	123,83	3,907	3,89	2,90
1,50	3,53	0,297	198,02	3,703	3,69	3,04

$$H_a = 4 \cdot 10^{-6}$$

$$E = 10 \cdot 10^{-3}$$

$$T_{HA} = 20 \cdot 10^{-3}$$

$$T_{Ti} = 1,677 \cdot 10^{-3}$$

TABLEAU XIV.

NaOH	pH	$[H^+] \cdot 10^{-3}$	$[A^-] \cdot 10^{-6}$	pA	$\bar{n}$
0	1,96	11,00	6,92	5,160	0,60
0,1	1,98	10,45	7,10	5,149	0,86
0,2	2,01	9,85	7,37	5,132	1,10
0,3	2,04	9,06	7,92	5,101	1,22
0,4	2,08	8,35	8,45	5,073	1,40
0,5	2,11	7,68	9,02	5,045	1,59
0,6	2,16	6,95	9,81	5,008	1,75
0,7	2,20	6,24	10,29	4,987	1,93
0,75	2,23	5,93	11,18	4,951	2,04
0,80	2,26	5,53	11,91	4,924	2,10
0,85	2,29	5,17	12,64	4,898	2,18
0,90	2,32	4,80	13,49	4,870	2,26
0,95	2,36	4,40	14,63	4,835	2,32
1,00	2,40	3,94	16,30	4,788	2,34
1,05	2,45	3,58	17,78	4,75	2,42
1,10	2,51	3,11	20,43	4,69	2,44
1,15	2,57	2,71	23,31	4,632	2,50
1,20	2,64	2,31	27,17	4,566	2,55
1,25	2,72	1,92	32,47	4,488	2,61
1,30	2,82	1,45	42,90	4,367	2,63
1,35	2,95	1,12	54,92	4,26	2,72
1,40	3,12	0,75	81,33	4,09	2,78
1,45	3,35	0,45	134,08	3,872	2,87
1,50	3,56	0,27	217,10	3,663	3,01

$$K_a = 14 \cdot 10^{-3}$$

$$E = 10 \cdot 10^{-3}$$

$$T_{HA} = 20 \cdot 10^{-3}$$

$$T_{Ti} = 1,677 \cdot 10^{-3}$$

TABLEAU XV.

NaOH	pH	$[H^+] \cdot 10^{-3}$	$[A^-] \cdot 10^{-3}$	pA	$\bar{n}$
0	1,97	10,75	7,16	5,145	0,45
0,1	2,00	10,00	7,60	5,118	0,60
0,2	2,03	9,40	7,76	5,110	0,84
0,3	2,06	8,61	8,55	5,063	0,97
0,4	2,10	8,00	9,00	5,046	1,205
0,5	2,135	7,33	9,65	5,011	1,40
0,6	2,18	6,65	10,44	4,981	1,585
0,7	2,23	5,93	11,51	4,939	1,76
0,75	2,25	5,56	12,18	4,914	1,84
0,80	2,29	5,15	13,09	4,884	1,89
0,85	2,33	4,70	14,30	4,845	1,92
0,90	2,37	4,20	15,57	4,803	1,98
0,95	2,41	3,91	16,97	4,771	2,04
1,00	2,45	3,57	18,40	4,736	2,14
1,05	2,50	3,18	20,53	4,689	2,21
1,10	2,55	2,83	22,85	4,642	2,30
1,15	2,605	2,48	25,84	4,589	2,39
1,20	2,675	2,11	30,13	4,521	2,46
1,25	2,75	1,79	35,11	4,454	2,57
1,30	2,84	1,45	42,9	4,367	2,66
1,35	2,96	1,10	56,00	4,252	2,74
1,40	3,125	0,75	81,33	4,090	2,81
1,45	3,37	0,43	140,18	3,85	2,89
1,50	3,61	0,24	245,9	3,61	3,01

$$K_a = 4 \cdot 10^{-3}$$

$$E = 10 \cdot 10^{-3}$$

$$T_{HA} = 20 \cdot 10^{-3}$$

$$T_{Ti} = 1,658 \cdot 10^{-3}$$

IV. 1.2.2. - APPLICATION DE LA METHODE DE CHABERERK.

Le tableau XVI résume les données et les résultats de quatre courbes de neutralisation par la soude de mélanges acide picolique- TiCl_3 correspondant à différents rapports HA/Ti. Dans chaque cas, la consommation de soude par atome de titane notée au point d'équivalence de $\text{pH} = 4$ est désignée par le rapport OH/Ti. L'expérience montre que ce dernier est toujours voisin de 3 ce qui n'est immédiatement explicable que pour les rapports HA/Ti supérieurs ou égaux à 3 si l'on admet la formation exclusive du complexe TiA_3 . Pour les deux premières courbes par contre, qui correspondent à des défauts d'acide picolique, les rapports OH/Ti devraient être respectivement 1 (courbe ①) et 2 (courbe ②).

TABLEAU XVI.

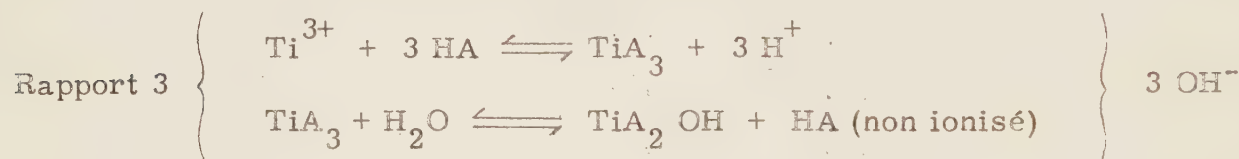
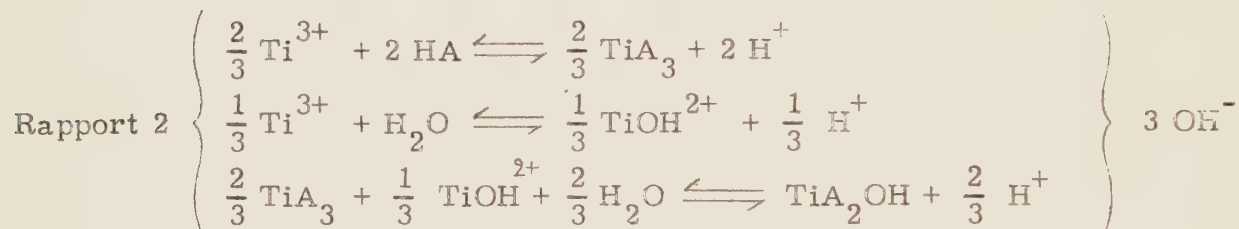
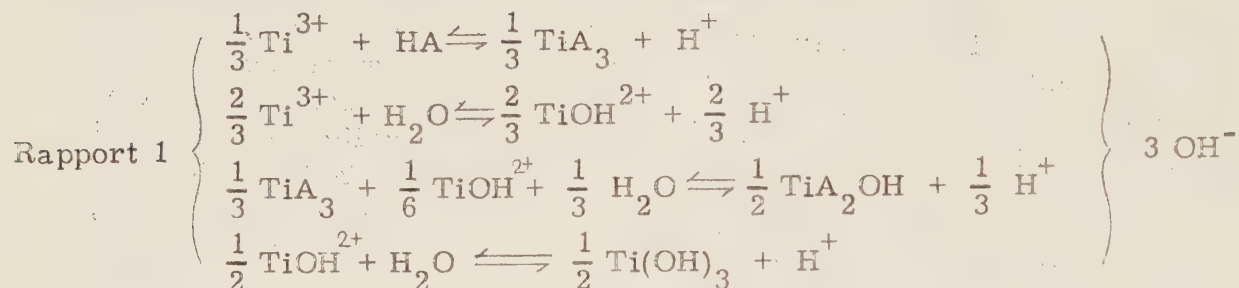
Courbes	$[\text{Ti}^{3+}]$	$[\text{HA}]$	HA/Ti	OH/Ti
1	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$	1	3,09
2	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$2,6 \cdot 10^{-4}$	2	3,09
3	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$3,9 \cdot 10^{-4}$	3	3,78
4	$4,5 \cdot 10^{-5}$	$4,5 \cdot 10^{-4}$	10	3,09

Il nous semble possible d'attribuer aux phénomènes d'hydrolyse ces anomalies apparentes caractéristiques des faibles rapports agent chélatant/titane. En effet, par suite de la concurrence qui s'exerce entre la fixation d'ions OH^- et d'ions A^- sur le cation Ti^{3+} , la formation d'hydroxyde ou de complexe hydroxylé sera d'autant plus facile que la concentration d'agent chélatant sera plus faible, c'est-à-dire que le rapport HA/Ti sera plus petit.

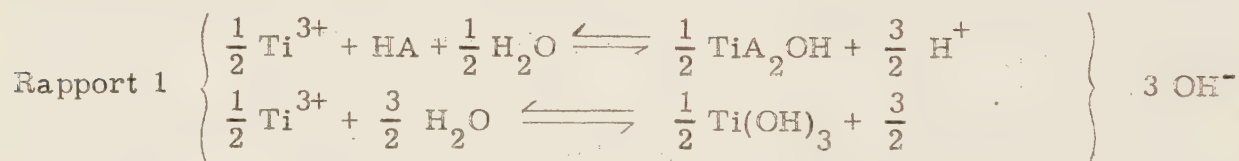
L'observation du précipité d'hydroxyde de titane est difficile du fait de la couleur rouge sombre du chélate. La neutralisation du sel de titane seul fait apparaître un léger épaulement à partir de $\text{pH} = 4$ en même temps qu'apparaît un trouble marron de $\text{Ti}(\text{OH})_3$ colloïdal vers $\text{pH} = 4,8$. On peut donc supposer que lors de la neutralisation par la soude des mélanges acide picolique-titane, l'apparition éventuelle de $\text{Ti}(\text{OH})_3$ colloïdal peut être masquée.

On peut alors envisager les réactions suivantes qui rendent bien compte des consommations en ions hydroxyles.

1° hypothèse : il se formerait d'abord le complexe TiA_3 qui s'hydrolyserait au fur et à mesure de l'élévation du pH en un composé TiA_2OH , l'excès de titane précipitant sous forme de $Ti(OH)_3$ colloïdal. On aurait donc :



2° Hypothèse : la première hypothèse envisage d'abord la formation d'un premier complexe TiA_3 riche en acide picolique, puis par hydrolyse ultérieure, celle d'un complexe moins riche TiA_2OH . Ce qui est contraire aux règles de formation des chélates par étapes successives qui prévoit dans l'ordre TiA , TiA_2 , TiA_3 . Il est plus raisonnable de penser que le composé TiA_3 ne se forme pas et que le composé TiA_2OH se formerait immédiatement selon les équilibres suivants :

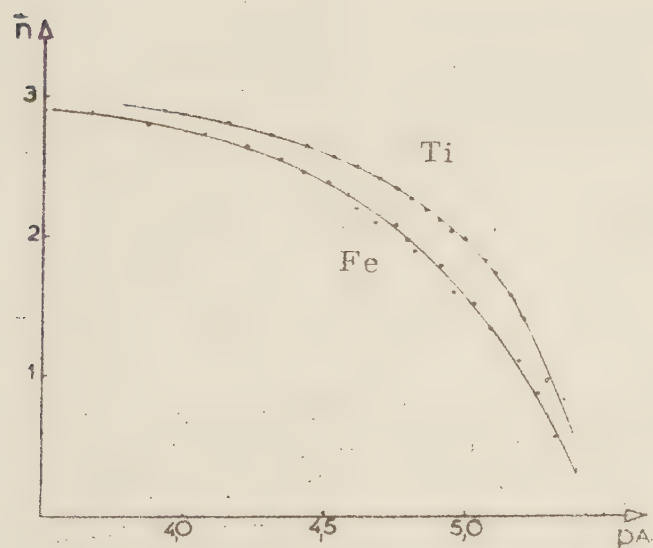


Ces deux hypothèses ne peuvent être contrôlées que difficilement par potentiométrie ; seule la méthode spectrophotométrique de JOB pourrait lever l'indétermination en fixant le rapport existant entre l'acide picolique et le titane dans les espèces envisagées.

IV. 1.3. - PICOLATE DE FER TRIPOSITIF.

Le fer tripositif étant le plus représentatif des cations trivalents, et de plus très stable, nous aurons souvent, au cours de notre travail, l'occasion de le comparer au titane tripositif.

G. THOMAS (142) avait déjà montré, au cours d'une brève étude des picolates de cations tripositifs (Fe^{III} , Al^{III} , Ga^{III}), que le fer donnait un complexe du type FeA_3 avec l'acide picolique. Nous reproduisons, figure 25, la courbe de formation obtenue par cet auteur qui a travaillé dans les mêmes conditions que nous pour le titane : sur la même figure, nous avons représenté notre courbe de formation du picolate de titane. Ces deux courbes ont des allures identiques et justifient une comparaison intéressante. G. THOMAS démontre l'existence du chélate FeA_3 par la méthode potentiométrique de BJERRUM et calcule $\log K_3^0 = 16,03$ pour le logarithme de la constante de stabilité, tandis que nous trouvons 15,36 pour celle du chélate de titane. En outre, cet auteur a pu également isoler à l'état solide le composé blanc-jaune $(\text{FeC}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{N})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ en effectuant la précipitation à $\text{pH} = 3,5$ avec un excès de 10 % d'acide picolique par rapport à la quantité stœchiométrique. Par contre, lorsque cette précipitation a lieu à $\text{pH} = 9$, ou bien après chauffage du précédent, on obtient le composé $\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{N})_2(\text{OH})$ blanc-jaune également.



Ces observations antérieures, ainsi que les résultats de notre étude sur le picolate de titane, nous encourageaient à appliquer au picolate de fer les méthode de CHABEREK afin de voir dans quelle mesure l'analogie se manifestait entre les deux cations.

Nous avons donc tracé les courbes de neutralisation par la soude de mélanges acide-picolique-chlorure ferrique correspondant à différents rapports HA/Fe . Puis, on a calculé la quantité d'ion hydroxyle par atome de fer consommée au point d'équivalence à $\text{pH} = 4$. Là encore nous

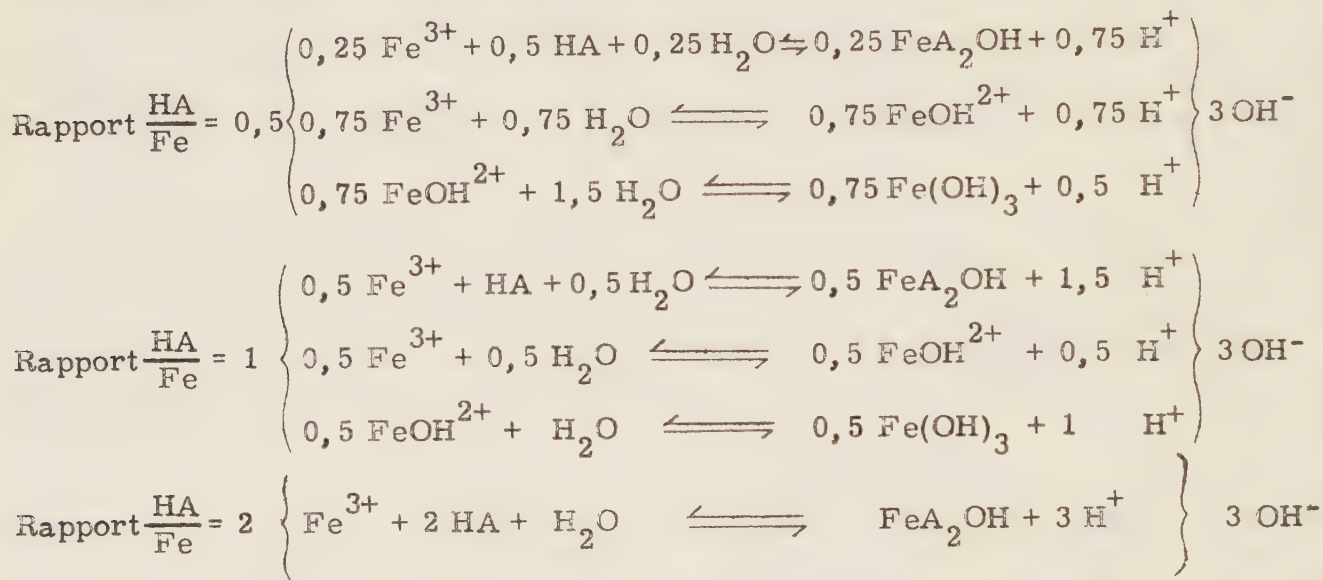
Figure 25.

constatons, comme dans le cas du titane, que le rapport OH : ion métallique est toujours voisin de 3, même lorsque la quantité d'agent chélatant est inférieure à la quantité théorique pour complexer totalement le fer sous forme de FeA_3 .

Or, nous avons vu au cours de la première partie de notre travail, que l'ion ferrique s'hydrolyse rapidement lorsque le pH croît donnant les ions hydroxylés FeOH^{2+} et $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ ainsi que le dimère $\text{Fe}_2(\text{OH})_4^{2+}$. Selon PERRIN (118), la valeur

$$\frac{[\text{FeOH}^{2+}][\text{H}^+]}{[\text{Fe}^{3+}]} = 3,83 \cdot 10^{-3}$$

On peut s'attendre à une compétition entre les ions complexants OH^- et A^- de l'acide picolique, et il est logique de penser que dans le cas où l'acide picolique est en faible quantité (pour des rapports $\text{HA}/\text{Fe} \ll 3$) il se forme un complexe du type FeA_xOH_y , les valeurs de x et de y pouvant être tirées des courbes précédentes de CHABEREK comme nous l'avons fait précédemment pour le picolate de titane. Nous obtiendrons donc des composés du type FeA_2^+ et FeA_2OH responsables de la consommation de 3 hydroxyles par ion ferrique, comme le montrent les réactions suivantes :



Dans le cas où la quantité d'acide picolique est de dix à douze fois celle de l'ion ferrique, on peut penser que la concentration en ions A^- est très supérieure à celle des ions OH^- et que dans ces conditions, on tend vers le complexe entièrement chélaté par l'acide picolique, c'est-à-dire FeA_3 effectivement isolé à l'état solide par G. THOMAS (142), complexe que révèle aussi la méthode de BJERRUM lorsqu'on l'applique aux mélanges contenant un excès d'acide picolique.

REMARQUE. - Alors que nous avons déjà achevé cette partie de notre travail, est paru un article de G. ANDEREGG (5) apportant une nouvelle preuve aux hypothèses émises plus haut. Cet auteur montre en effet, après une étude sur les potentiels d'oxydo-réduction du système acide picolique- Fe^{III} , que plusieurs espèces se forment selon les concentrations et le pH. Il y aurait d'abord formation de FeA^{++} , puis FeA_2^+ qui subirait une hydrolyse en FeA_2OH , ce complexe donnant lieu ultérieurement à une dimérisation en $\text{Fe}_2\text{A}_4(\text{OH})_2$, lorsque la concentration en fer est supérieure à 10^{-3} M.

IV. 2. - ETUDE SPECTROPHOTOMETRIQUE DES PICOLATES DE VO^{2+} et Ti^{3+} .

Au cours du paragraphe précédent, réservé à l'étude potentiométrique des picolates considérés, nous avons signalé la formation de chélates fortement colorés : d'une part le picolate de vanadyle VOA_2 , bleu en milieu acide devenant vert puis brun en milieu alcalin et d'autre part le picolate de titane TiA_3 , rouge, évoluant vers le bleu en passant par la teinte violette lorsque le milieu devient plus alcalin. Un étude spectrophotométrique de ces différents complexes s'imposait donc pour compléter nos résultats obtenus par potentiométrie. Pour le picolate de vanadyie, nous avons pu vérifier la formule VOA_2 par la méthode de JOB, tandis que la méthode de détermination des constantes, exposée dans la première partie, a pu être appliquée avec succès aux picolates de vanadyle et de titane.

IV. 2.1. - PICOLATE DE VANADYLE.

=====

Les mesures potentiométriques exposées plus haut nous conduisaient à conclure de façon à peu près certaine, à la formation d'une espèce de formule VOA_2 en milieu acide. Nous avons cependant voulu confirmer ce résultat

par une méthode spectrophotométrique susceptible de donner, par une voie totalement différente, la formule du complexe et sa constante de stabilité.

Signalons d'abord que l'ion vanadyle lui-même présente une bande d'absorption dans le domaine visible à 770 m μ avec un épaulement vers 640 m μ (spectre n° 2 - Fig. 26). Dans cette région spectrale, l'acide picolique ne présente aucune absorption. Dans la région ultra-violette, l'ion vanadyle pur n'absorbe que très peu entre 320 et 400 m μ . L'acide picolique par contre présente deux bandes à 215 et 265 m μ selon G. THOMAS (142), cette dernière bande pouvant donner une absorption résiduelle jusqu'à 330 m μ , suivant les concentrations utilisées (spectre n° 3 - Fig. 26).

Lorsqu'on enregistre le spectre d'absorption du picolate de vanadyle pur dans les régions ultra-violette et visible (spectre n° 1 - Fig. 26) en opérant sur un mélange contenant trois molécules d'acide picolique pour un ion vanadyle, on observe :

- une première bande dans l'ultra-violet dont le maximum se situe à 360 m μ . L'absorption des réactifs aux mêmes concentrations est représentée par la courbe 2 pour l'ion vanadyle et par la courbe 3 pour l'acide picolique.

- dans le domaine visible, deux bandes dont les maxima se situent respectivement à 540 m μ et 710 m μ .

La première bande à 360 m μ comporte un maximum secondaire à 320 m μ , c'est-à-dire dans un domaine où VO^{2+} et acide picolique absorbent encore de façon appréciable, alors que le maximum à 360 m μ se situe dans une région où ces deux absorptions sont négligeables. Nous ne retiendrons donc comme bande intéressante et susceptible d'une étude quantitative précise que la bande à 360 m μ pour la région ultra-violette.

Dans le visible, nous écarterons de même la bande à 710 m μ en raison de la forte absorption du vanadyle dans cette région et nous conserverons pour nos déterminations, la bande à 540 m μ .

D'autre part, nous avons observé qu'une variation de pH de 1,86 à 3,60 n'entraînait qu'une variation infime de la densité optique pour la bande à 540 m μ et estimée à environ 6/100 d'unité de densité optique pour un rapport acide picolique : vanadyle de 10.

Pour un rapport plus faible la variation est également très faible.

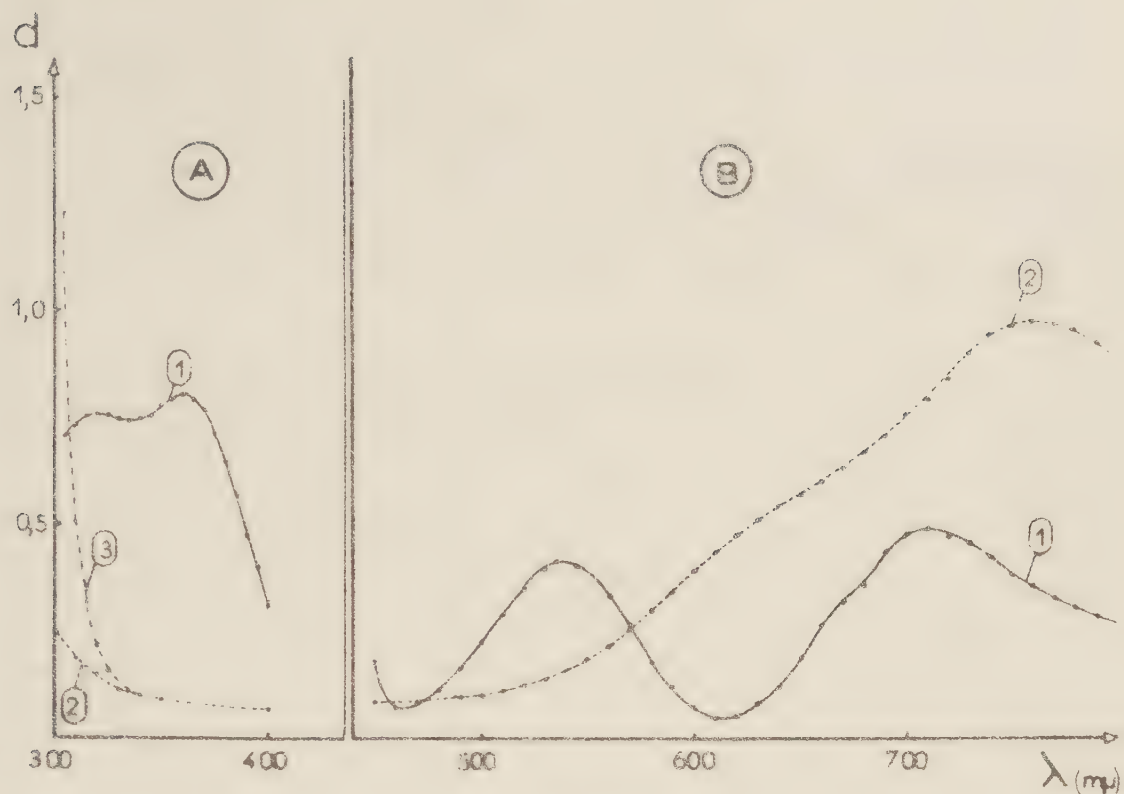


Figure 26.

IV. 2.1.1. - APPLICATION DE LA METHODE DE JOB.

La figure 27 représente les résultats obtenus pour différents mélanges. Les concentrations des solutions sont indiquées dans le tableau XVII. Le volume total de chaque solution était toujours 50 ml. Nous avons utilisé une cuve de 50 mm d'épaisseur. La droite (2) représente la courbe d'étalonnage pour le vanadyle.

La courbe (1) montre que la concentration du complexe est maximum pour un rapport

$$\frac{[VO^{2+}]}{[VO^{2+}] + [HA]} = 0,33$$

le complexe renferme donc deux molécules d'acide picolique pour un ion vanadyle. Ce rapport correspond à la formule VOA_2 .

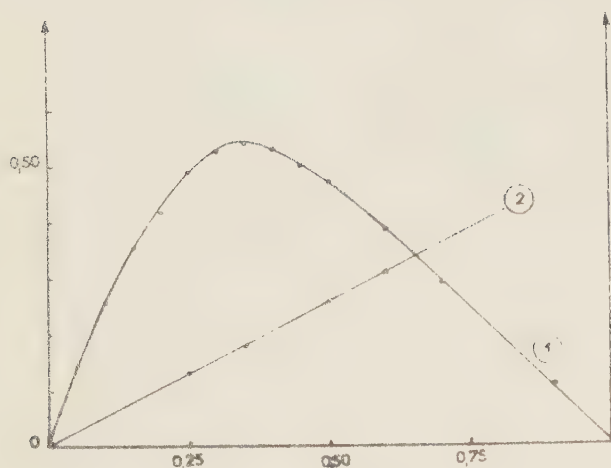


Figure 27.

Nous confirmons ainsi les résultats des méthodes de BJERRUM et de CHABEREK. Le picolate bleu de vanadyle correspond donc bien à cette formule et nous pouvons alors déterminer sa constante par voie spectrophotométrique.

IV. 2. 1. 2. - DETERMINATION DE LA ----- CONSTANTE DE VOA_2 . -----

Nous avons exposé plus haut (cf. p. 34) le principe de détermination de la constante de stabilité par spectrophotométrie qui consiste à appliquer la loi d'action de masse.

$$K = \frac{[\text{VOA}_2]}{[\text{VO}^{2+}][\text{A}^-]^2}$$

à partir des quantités $[\text{VOA}_2]$, $[\text{VO}^{2+}]$ et $[\text{A}^-]^2$ déterminées par un étalonnage préalable.

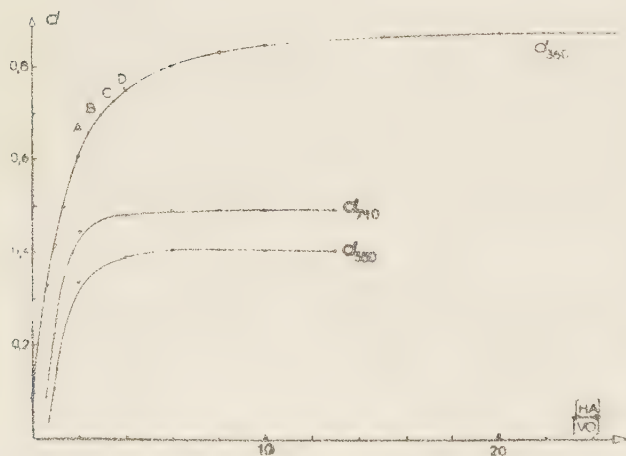


Figure 28.

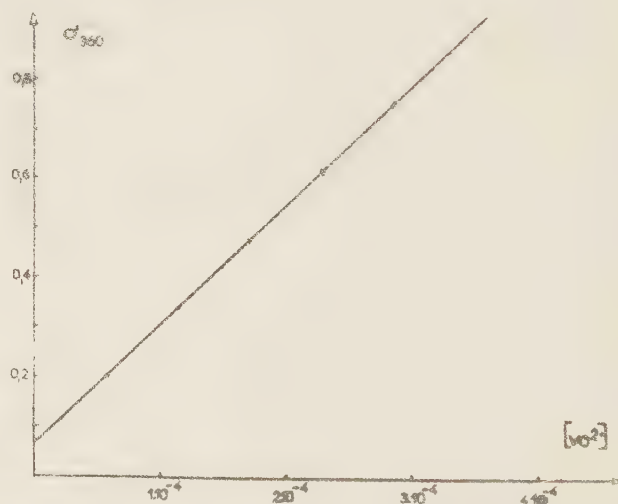


Figure 29.

Etalonnage de VOA_2

Des quantités croissantes d'acide picolique sont ajoutées à une partie aliquote de VO^{2+} dans le but de rechercher le rapport limite pour lequel tout le vanadyle introduit se trouve chélaté, la stabilisation de l'absorption se manifestant par un palier: $[\text{VOA}_2]$ reste constant, à l'erreur près de la dissociation du complexe.

Lorsqu'on représente (Fig. 28) les densités optiques en fonction du rapport acide picolique / vanadyle pour chacun des maxima d'absorption, 360, 550 et 710 $\text{m}\mu$, on constate que les deux bandes situées dans le visible sont peu intéressantes à exploiter : entre les rapports 2 et 6 en effet, où l'on doit avoir une formation graduelle du chélate, la densité optique varie trop peu pour permettre une détermination précise des concentrations ioniques. Par contre, la bande située dans l'ultra-violet est bien plus avantageuse, principalement en raison du fait que l'absorption y étant très intense, on doit travailler à des dilutions environ 30 fois supérieures à celles utilisées dans le visible. Pour cette raison, le complexe se forme beaucoup plus lentement comme le montre la courbe d 360 de la figure 28, déterminée à $\text{pH} = 3,60$, suivant les indications du tableau XVIII. La courbe d 360 de la figure 28 montre que la "saturation" s'effectue pour un rapport d'environ 25 entre l'acide picolique et l'ion vanadyle. En admettant alors qu'à partir de cette valeur, tout le vanadyle est sous forme de chélate, la courbe représentée sur la figure 29, donnant la densité optique de six solutions, dans lesquelles le rapport acide picolique/ VO^{2+} est constamment de 25, et la quantité de complexe croissante, constitue la droite d'étalonnage de l'espèce VOA_2 . Les six solutions utilisées pour cette droite d'étalonnage correspondaient aux concentrations figurant dans le tableau XIX.

REMARQUE : La droite d'étalonnage (Fig. 29) ne passe pas par l'origine.

G. THOMAS (142) utilisant la même méthode observe un phénomène analogue pour le picolate ferreux et précise que ce déplacement n'a pas de répercussion sur les mesures ultérieures, si toutes sont faites dans les mêmes conditions.

Détermination de la constante.

Le calcul de la constante K a été fait en choisissant les quatre solutions, représentées par les points A, B, C et D sur la courbe d 360 (Fig. 28), et pour lesquelles on a en équilibre des ions Ti^{3+} libres et des ions titane complexés.

TABLEAU XVII.

Solu- tions	ml VO ²⁺ 1,428.10 ⁻¹	ml HA 1,428.10 ⁻¹	[VO ²⁺]	[HA]	Y
1	0	20	0	5,71.10 ⁻²	0,06
2	1	19	2,86.10 ⁻³	5,42.10 ⁻²	0,145
3	2	18	5,72.10 ⁻³	5,14.10 ⁻²	0,255
4	3	17	8,67.10 ⁻³	4,86.10 ⁻²	0,355
5	4	16	1,14.10 ⁻²	4,57.10 ⁻²	0,420
6	5	15	1,43.10 ⁻²	4,29.10 ⁻²	0,49
7	6	14	1,72.10 ⁻²	4,00.10 ⁻²	0,525
8	7	13	2,00.10 ⁻²	3,72.10 ⁻²	0,54
9	8	12	2,29.10 ⁻²	3,43.10 ⁻²	0,53
10	9	11	2,57.10 ⁻²	3,14.10 ⁻²	0,50
11	10	10	2,86.10 ⁻²	2,86.10 ⁻²	0,47
12	12	8	3,43.10 ⁻²	2,29.10 ⁻²	0,385
13	14	6	4,00.10 ⁻²	1,72.10 ⁻²	0,280
14	18	2	5,14.10 ⁻²	5,74.10 ⁻³	0,120

Le calcul de $[A^-]$ se fait de façon analogue à celle signalée au cours de l'application des calculs de BJERRUM (cf. p. 23). Nous nous limiterons ici à donner le résultat obtenu en remarquant que l'équation 40 (p. 23) s'écrit pour le picolate de vanadyle :

$$[A^-] = \left(T_{HA} - 2 [VOA_2] \right) \frac{K_{2a}}{K_{2a} + [H^+]}$$

TABLEAU XVIII.

Solutions	$[VO^{2+}]$	$[HA]$	Rapport HA/VO	d_{360}
1	$3,427.10^{-4}$	$2,285.10^{-4}$	0,63	0,33
2	$3,427.10^{-4}$	$3,427.10^{-4}$	1,00	0,415
3	"	$4,570.10^{-4}$	1,33	0,50
4	"	$6,855.10^{-4}$	2,00	0,61
5	"	$1,371.10^{-3}$	4,00	0,75
6	"	$2,057.10^{-3}$	6,00	0,80
7	"	$2,742.10^{-3}$	8,00	0,83
8	"	$3,427.10^{-3}$	10,00	0,845
9	"	$5,141.10^{-3}$	15,00	0,86
10	"	$6,854.10^{-3}$	20,00	0,87
11	"	$8,568.10^{-3}$	25,00	0,87

TABLEAU XIX.

Solutions	$[VO^{2+}]$	$[HA]$	d_{360}
1	$5,71.10^{-5}$	$1,43.10^{-3}$	0,205
2	$1,14.10^{-4}$	$2,86.10^{-3}$	0,335
3	$1,714.10^{-4}$	$4,29.10^{-3}$	0,475
4	$2,285.10^{-4}$	$5,72.10^{-3}$	0,610
5	$2,856.10^{-4}$	$7,42.10^{-3}$	0,745
6	$3,427.10^{-4}$	$8,58.10^{-3}$	0,885

Les différentes déterminations ainsi obtenues pour les quatre points A, B, C, D sont consignées dans le tableau XX. La constante moyenne ainsi calculée est de :

$$\log K \simeq 10,7$$

TABLEAU XX.

Points	T_{HA}	$[VOA_2]$	$[VO^{2+}]$	$[A^-]$	log K
A	$8,58 \cdot 10^{-4}$	$2,48 \cdot 10^{-4}$	$9,5 \cdot 10^{-5}$	$5,76 \cdot 10^{-6}$	10,89
B	$1,029 \cdot 10^{-3}$	$2,64 \cdot 10^{-4}$	$7,9 \cdot 10^{-5}$	$7,97 \cdot 10^{-6}$	10,72
C	$1,20 \cdot 10^{-3}$	$2,77 \cdot 10^{-4}$	$6,6 \cdot 10^{-5}$	$1,03 \cdot 10^{-5}$	10,60
D	$1,37 \cdot 10^{-3}$	$2,88 \cdot 10^{-4}$	$5,5 \cdot 10^{-5}$	$1,26 \cdot 10^{-5}$	10,52

$$T_{VO^{2+}} = 3,43 \cdot 10^{-4}$$

$$pH = 3,60$$

IV. 2.2. - PICOLATE DE Ti^{+3}

=====

Les observations signalées au paragraphe relatif à l'étude potentiométrique du picolate de titane, montraient une variation importante de la couleur en fonction du pH, ce qui nous a conduit à étudier de façon quantitative ce phénomène.

La figure 30 illustre le déplacement du maximum en fonction du pH, les cinq spectres présentés correspondant à des mélanges pour lesquels le rapport acide picolique/ Ti^{3+} est variable de façon à obtenir des absorptions comparables. Le spectre n° 5 correspondant à un pH très alcalin ne figure qu'à titre indicatif, car nous avons observé de très grandes fluctuations avec le temps pour les milieux alcalins : l'absorption décroît très rapidement et souvent même un précipité apparaît au sein de la solution bleue. Le maximum de ce composé bleu est très flou et se situerait au voisinage de 720 mμ.

Nous avons limité l'étude spectrophotométrique au complexe rouge stable en milieu acide.

La figure 31 montre très nettement une forte augmentation de la densité optique lorsque le pH varie de 2,42 à 3,60. Le maximum d'absorption ne se déplace que très peu (de 470 à 475 mμ), ce qui signifie que

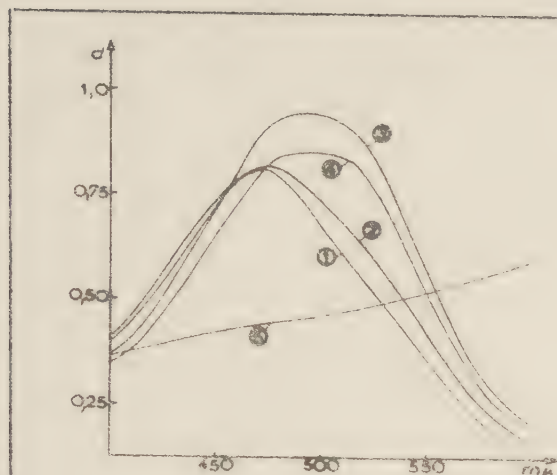


Figure 30.

- | | |
|---|------------|
| 1 | pH = 2,82 |
| 2 | pH = 3,35 |
| 3 | pH = 4,82 |
| 4 | pH = 5,25 |
| 5 | pH = 11,00 |

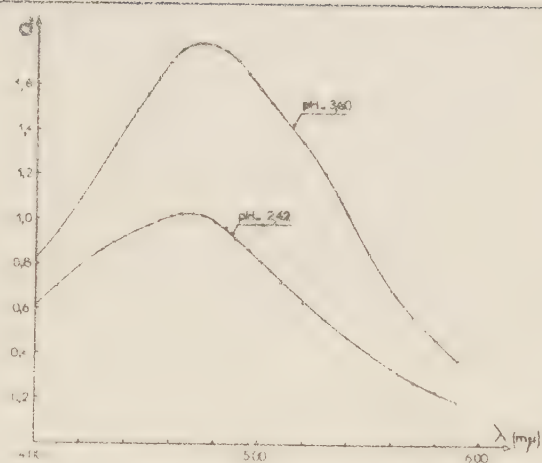


Figure 31.

$$\begin{aligned} [\text{Ti}^{3+}] &= 1,08 \cdot 10^{-3} \\ [\text{Ac. picolique}] &= 1,33 \cdot 10^{-2} \end{aligned}$$

l'espèce absorbante est la même pour les deux spectres. Nous avons travaillé avec une cuve de 1 cm d'épaisseur.

Nous avons observé d'autre part que l'influence du pH était d'autant plus faible que l'excès d'acide picolique était plus grand. On peut l'expliquer par la chélation totale du titane lorsqu'on a un grand excès d'agent chélatant.

Enfin, indépendamment du pH, l'intensité d'absorption diminue légèrement. L'étude de ce phénomène, en cuve étanche avec un spectrophotomètre COLEMAN, qui permet d'avoir une température plus constante que l'appareil LERES, montre que la coloration est stable une vingtaine de minutes, puis décroît faiblement de façon régulière.

Cette observation nous a conduit à prendre les précautions supplémentaires suivantes :

- contrôle du pH pour chaque solution étudiée comportant de faibles quantités d'acide picolique au moyen du dispositif illustré par la figure 7 (p. 55) ;

- mesures des absorptions à des temps rigoureusement égaux à partir du moment de la préparation de la solution, temps que nous avons fixé à 10 minutes.

Détermination de la constante de TiA_3 .

De même que pour le picolate de vanadyle, nous avons déterminé la constante de stabilité du picolate de titane par la même méthode.

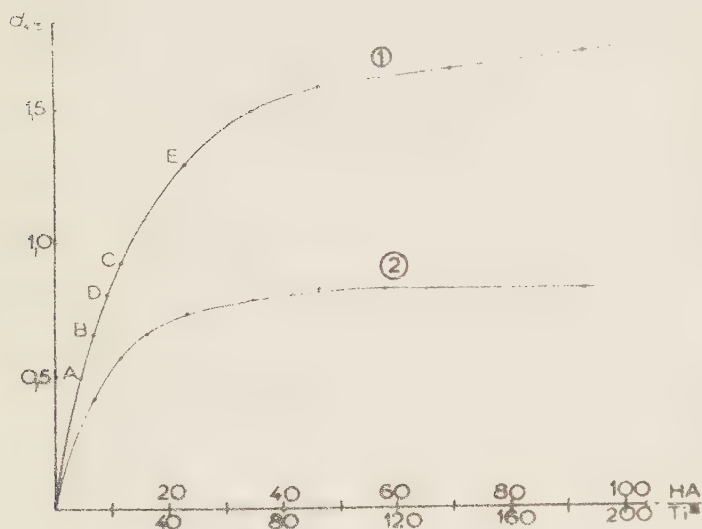


Figure 32.

La figure 32 montre la variation de la densité optique à 475 mμ pour une série de solutions pour lesquelles le rapport acide picolique/titane croît, le tableau XXI résumant les conditions opératoires. Pour les deux concentrations en titane utilisées ($8,6 \cdot 10^{-4} M$ et $4,3 \cdot 10^{-4} M$), on obtient les deux courbes (1) et (2) et seule la courbe (2) présente un palier pour $HA/Ti = 170$. Le titane introduit est alors entièrement complexé et l'on peut réaliser la droite d'étalonnage de TiA_3 au moyen de solutions de quantité croissante en titane pour lesquelles on maintiendra $HA/Ti \gg 170$. On obtient ainsi la droite (Fig. 33), les différentes valeurs étant consignées dans le tableau XXII.

Pour de nouvelles solutions, (A, B, C, D, E - Figure 32) pour lesquelles le titane introduit n'est pas totalement complexé, nous pouvons alors déterminer TiA_3 et Ti^{3+} par différence avec T_{Ti} . La concentration en ions A^- s'obtient par la relation :

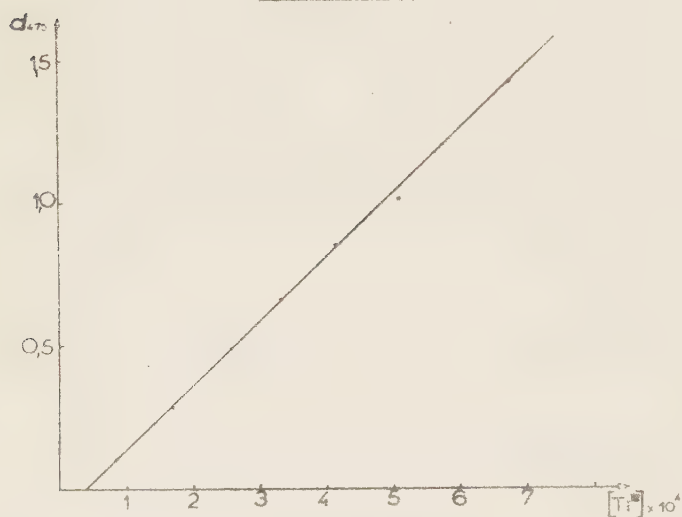


Figure 33.

TABLEAU XXII.

Solutions	$[\text{Ti}^{3+}]$	$[\text{Ac. picolique}]$	d_{475}	pH
1	$8,44 \cdot 10^{-5}$	10^{-2}	0,10	3,37
2	$1,70 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-2}$	0,28	3,33
3	$2,54 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-2}$	0,495	2,75
4	$3,34 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-2}$	0,66	3,24
5	$4,17 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-2}$	0,85	3,17
6	$5,12 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-2}$	1,015	2,70
7	$6,80 \cdot 10^{-4}$	10^{-1}	1,43	2,65

TABLEAU XXIII.

	Point A	Point B	Point C	Point D	Point E
$T_{\text{Ti}^{3+}}$	$8,6 \cdot 10^{-4}$	$8,6 \cdot 10^{-4}$	$8,6 \cdot 10^{-4}$	$8,6 \cdot 10^{-4}$	$8,6 \cdot 10^{-4}$
$[\text{TiA}_3]$	$2,6 \cdot 10^{-4}$	$3,3 \cdot 10^{-4}$	$3,9 \cdot 10^{-4}$	$4,5 \cdot 10^{-4}$	$6,20 \cdot 10^{-4}$
$[\text{Ti}^{3+}]$	$6,0 \cdot 10^{-5}$	$5,3 \cdot 10^{-4}$	$4,7 \cdot 10^{-4}$	$4,1 \cdot 10^{-4}$	$2,4 \cdot 10^{-4}$
T_{HA}	$4,0 \cdot 10^{-3}$	$6,0 \cdot 10^{-3}$	$8,0 \cdot 10^{-3}$	$10 \cdot 10^{-3}$	$20 \cdot 10^{-3}$
pH	2,43	2,44	2,43	2,43	2,40
$[\text{H}^+]$	$3,75 \cdot 10^{-3}$	$3,64 \cdot 10^{-3}$	$3,75 \cdot 10^{-3}$	$3,75 \cdot 10^{-3}$	$4,00 \cdot 10^{-3}$
$[\text{A}^-]$	$3,24 \cdot 10^{-6}$	$5,23 \cdot 10^{-6}$	$6,87 \cdot 10^{-6}$	$8,74 \cdot 10^{-6}$	$18,1 \cdot 10^{-6}$
log K	16,11	15,64	15,42	15,21	14,63

$$[\text{A}^-] = \frac{[T_{\text{HA}} - 3 [\text{TiA}_3]]}{K_{2a} + [\text{H}^+]}$$

Le tableau XXIII résume les résultats obtenus pour ces cinq solutions.

Nous constatons que la constante K diminue régulièrement et d'une façon particulièrement sensible pour le dernier point E où la quantité de Ti^{3+} à l'équilibre devient faible ; de même, pour le point A, la quantité de TiA_3 formée est faible par rapport à la quantité de Ti^{3+} introduite. Nous ne retiendrons que les trois valeurs intermédiaires pour déterminer une valeur moyenne de 15,46 pour le logarithme de la constante de TiA_3 . Ce résultat est en excellent accord avec celui trouvé précédemment par potentiométrie ($\log K = 15,36$).

IV. 3. - ETUDE POLAROGRAPHIQUE DU PICOLATE DE Ti^{3+}

La troisième méthode d'étude des chélates que nous pouvions appliquer à nos picolates est la méthode polarographique exposée dans la première partie dans ses aspects théoriques et expérimentaux. Nous devons signaler dès à présent que la polarographie du picolate de vanadyle n'a pas été envisagée du fait que la mesure du potentiel de demi-vague du système $VO^{2+}-V^V$ ne peut être effectuée par emploi de l'électrode classique à goutte de mercure. Notre étude se limitera donc au picolate de titane tripositif.

L'utilisation d'une méthode polarographique impliquant la réversibilité du système envisagé, il nous fallait d'abord entreprendre l'étude de cette réversibilité.

IV. 3.1. - ETUDE DE LA REVERSIBILITE DU SYSTEME $Ti^{III}-Ti^{IV}$ EN MILIEU PICOLIQUE.

Tous les travaux effectués sur la polarographie du titane que signalent LINGANE et KOLTHOFF (89bis) démontrent que le système $Ti^{III}-Ti^{IV}$ est

irréversible en solution chlorhydrique, sulfurique et perchlorique, c'est-à-dire dans les acides minéraux, la réduction de l'ion oxygéné TiO^{2+} procédant d'un mécanisme cinétique plus complexe que celui de l'oxydation de l'ion hydraté Ti^{3+} . Selon LINGANE et KENNEDY (90), la formation de complexes avec Ti^{IV} et Ti^{III} devrait conférer une réversibilité plus grande.

C'est effectivement ce qu'ont montré différents auteurs (25)(77)(112)(115)(147) dans les milieux phosphorique, tartrique, citrique et oxalique etc..

Ainsi pouvait-on espérer que la formation d'un picolate de titane conduirait de la même façon à un processus réversible et, par là même, que la méthode polarographique de LINGANE serait applicable à ces chélates.

TOMES (143) choisit comme critère de réversibilité d'un système la pente de la droite $\log i/(i_d - i)$ en fonction du potentiel. Cette pente donne en effet le nombre d'électrons intervenant dans le processus de décharge, l'équation fondamentale de la vague polarographique étant (réf. 29 bis, p. 192).

$$E_{d.e} = E_{1/2} - \frac{0,0591}{n} \log \frac{i}{i_d - i}$$

Pour $\log \frac{i}{i_d - i} = 0$, nous avons $E_{d.e} = E_{1/2}$. Cette méthode

permet donc de déterminer avec précision la valeur du potentiel de demi-vague. Mais la transformée linéaire n'est pas un critère absolu de la réversibilité et LINGANE (89) préfère, dans le cas où l'on a deux états d'oxydation différents, tracer la vague composite (voir figure 35) relative à un mélange des deux formes. Dans le cas de la réversibilité, on obtient une seule vague située de part et d'autre de la droite $i = 0$. Dans le cas contraire, on observe une vague de réduction cathodique et une vague d'oxydation anodique.

Méthode de TOMES.

Les polarogrammes du picolate de Ti^{III} enregistrés pour les conditions suivantes :

Solutions	Ti^{III}	Ti^{IV}	HA	KCl
1	$1,13 \cdot 10^{-3}$	0	$2 \cdot 10^{-2}$	0,1
2	$8,7 \cdot 10^{-4}$	$2,6 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-2}$	0,1

nous ont permis de tracer les droites (1) et (2) de la figure 34. Leurs pentes sont nettement différentes (0,083 et 0,104) de la valeur théorique de 0,0591 correspondant à l'échange d'un électron.

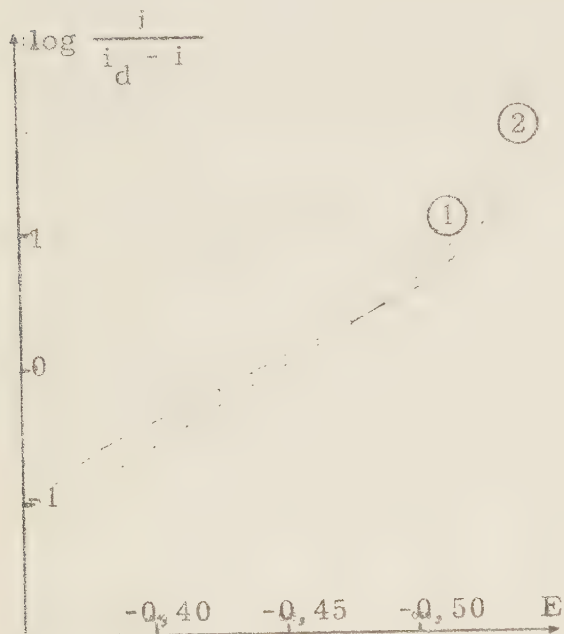


Figure 34.

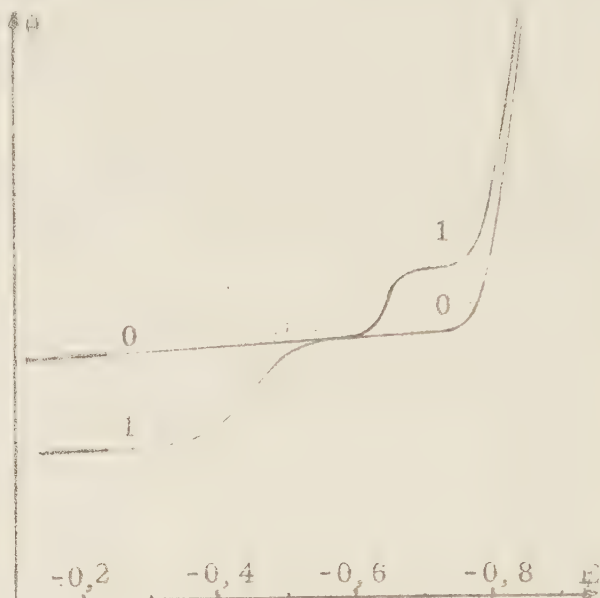


Figure 35.

Méthode de LINGANE.

Si nous représentons (Fig. 35) la vague mixte (1) du mélange Ti^{III} et Ti^{IV} caractérisé par les concentrations suivantes :

$$\begin{aligned} [Ti^{3+}] &= 6,22 \cdot 10^{-4} \text{ M} \\ [Ti^{IV}] &= 5,09 \cdot 10^{-4} \text{ M} \\ [HA] &= 2,00 \cdot 10^{-2} \text{ M} \\ [KCl] &= 0,1 \text{ M} \end{aligned}$$

nous constatons que celle-ci se compose de deux vagues distinctes :

- la vague anodique, correspondant à l'oxydation de Ti^{III} en Ti^{IV} , présentant un potentiel de demi-vague voisin de -0,45 volt/ECS ;
- la vague cathodique de réduction présentant un potentiel de demi-vague à environ -0,64 V/ECS.

La courbe 0 est le polarogramme de l'électrolyte support.

Les potentiels de demi-vague se déplacent lorsque le rapport titane/acide picolique varie.

Les deux méthodes ci-dessus nous obligent donc à conclure que le système $Ti^{III}-Ti^{IV}$ en milieu picolique 2.10^{-2} M est irréversible et que, par suite, nous sommes dans l'impossibilité d'appliquer la méthode de LINGANE pour déterminer la constante de stabilité du picolate de titane.

Cependant l'existence de deux vagues distinctes et bien définies, caractérisant la présence des deux degrés d'oxydation du titane, nous laisse entrevoir la possibilité d'un dosage simultané de ces deux formes dans un mélange.

IV. 3.2. - DOSAGE POLAROGRAPHIQUE DE Ti^{III} et Ti^{IV}

EN MILIEU PICOLIQUE.

ZAN'KO-GELLER et NITKIN (159) d'une part et ADAMS (1) d'autre part, ont étudié le dosage polarographique du titane en présence de fer dans différents milieux. Nous nous limiterons au cas des deux valences du titane, en l'absence de tout autre ion métallique.

La figure 36 représente les polarogrammes de quatre solutions de picolate de titane tripositif, réalisés dans les conditions du tableau XXIV.

TABLEAU XXIV.

Solutions	$[Ti^{III}]$	[Acide picolique]	[KCl]
1	$4,52.10^{-4}$ M	2.10^{-2} M	0,1 M
2	$6,78.10^{-4}$ M	2.10^{-2} M	0,1 M
3	$9,04.10^{-4}$ M	2.10^{-2} M	0,1 M
4	$11,31.10^{-4}$ M	2.10^{-2} M	0,1 M

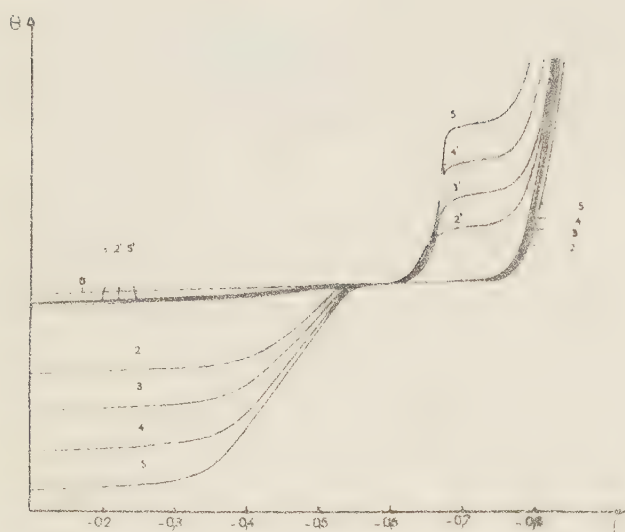


Figure 36.

Le polarogramme 0 est celui de l'électrolyte support. En portant les hauteurs de palier en fonction de la concentration, nous obtenons une droite 1 (Fig. 38) passant par l'origine et constituant la droite d'étalonnage. Remarquons que les quatre polarogrammes (2 - 3 - 4 - 5 . Fig. 36) ne présentent aucun épaulement au-dessus de l'électrolyte support vers -0,64 volt : on vérifie ainsi que le titane introduit bien du titane tripositif pur, la vague à -0,64 volt constituant un excellent test pour la présence de trace de titane oxydé.

Etalonnage du titane tétrapositif.

Pour réaliser des solutions de concentrations connues en Ti^{IV} , nous avons renoncé à utiliser un sel commercial de titane IV les polarogrammes obtenus présentant une allure anormale.

Disposant de solutions de TiCl_3 très pures, nous aurions pu les oxyder complètement, mais à ces concentrations et dans ce domaine de pH, on obtient toujours une précipitation d'oxyde de titane hydraté. On pouvait également oxyder complètement des solutions de picolate de titane tripositif; cependant l'oxydation par un courant d'oxygène pendant plusieurs heures, ou par des oxydants comme le chlore, si elle provoque la décoloration totale de la solution rouge de picolate de titane tripositif, voire même une précipitation d'oxyde de Ti^{IV} hydraté au bout d'une heure environ, s'avère insuffisante: les polarogrammes obtenus alors présentent toujours une légère vague anodique qui fausse l'étalonnage du Ti^{IV} (voir Fig. 36, polarogrammes 2' - 3' - 4' - 5').

Nous avons donc été amené à utiliser l'artifice suivant : la même solution de picolate de Ti^{III} de titre connu était oxydée graduellement par un courant d'oxygène pendant quelques secondes. Après dégazage à l'azote, nous tracions le polarogramme. Quatre oxydations successives donnent les polarogrammes représentés sur la figure 37 où 1 représente la vague anodique de la solution initiale de picolate de Ti^{III} exempte de Ti^{IV} . Les courbes 2 - 3 - 4 et - 5 sont les vagues mixtes des mélanges obtenus par les quatre oxydations successives. La hauteur de palier de la vague anodique

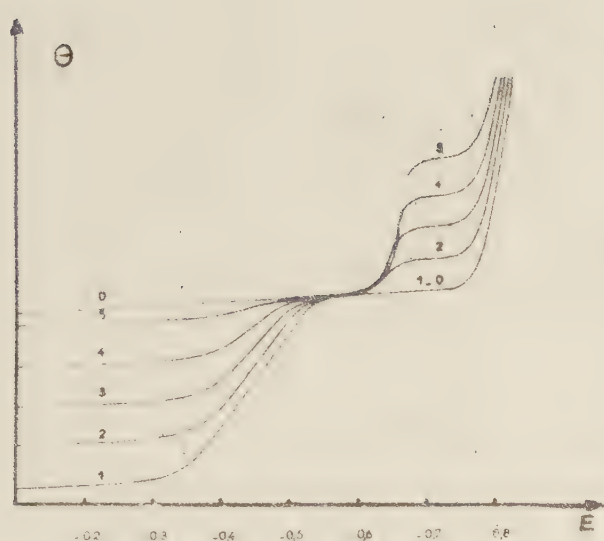


Figure 37.

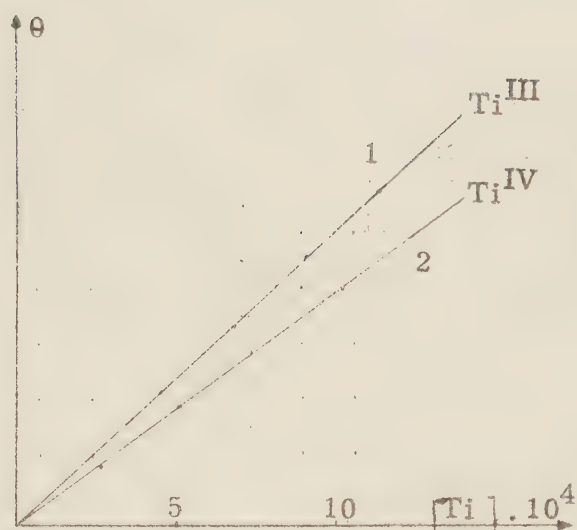


Figure 38.

donnait la concentration en Ti^{III} restant après l'oxydation, déterminée d'après la courbe d'étalonnage 1 - Fig. 38. La différence entre la concentration du Ti^{III} initial et la concentration du Ti^{III} restant, représentait la concentration du Ti^{III} transformé en Ti^{IV} , ce dernier donnant les vagues cathodiques au voisinage de -0,64 volt. Les hauteurs de ces vagues sont proportionnelles aux concentrations en Ti^{III} disparu par oxydation : la droite obtenue alors (2 - Fig. 38) passant par l'origine, constitue bien la droite d'étalonnage du Ti^{IV} .

Les différents polarogrammes représentés sur la figure 37 correspondaient aux mélanges dont les conditions sont résumées dans le tableau XXV.

Discussion.

Pour obtenir des résultats reproductibles et précis, nous avons constaté que la concentration en acide picolique ne pouvait varier dans de très grandes limites.

Pour le titane tripositif, la concentration en acide picolique doit au moins atteindre quinze fois celle du titane. Si cette concentration est trop faible, on observe pour la vague anodique une augmentation anormale du courant de diffusion qui perturbe complètement l'étalonnage. Cependant, si l'on augmente cette concentration au delà de vingt fois la quantité de Ti^{IV} , on constate que la vague de réduction du proton de l'acide picolique, voisine de celle

TABLEAU XXV.

Polarogrammes	$[Ti^{III}]$	$[Ti^{IV}]$	Acide picolique	$[KCl]$
1	$11,31.10^{-4} M$	0	$2.10^{-2} M$	0,1
2	$8,70.10^{-4} M$	$2,61.10^{-4} M$	$2.10^{-2} M$	0,1
3	$6,22.10^{-4} M$	$5,09.10^{-4} M$	$2.10^{-2} M$	0,1
4	$3,95.10^{-4} M$	$7,36.10^{-4} M$	$2.10^{-2} M$	0,1
5	$1,14.10^{-4} M$	$10,17.10^{-4} M$	$2.10^{-2} M$	0,1

de Ti^{IV} , vient perturber la vague cathodique du titane tétrapositif : il devient alors difficile de mesurer de façon précise la hauteur du palier cathodique.

Un étude plus approfondie, sortant du cadre de notre recherche consacrée à la chélation serait encore nécessaire pour préciser toutes les conditions expérimentales de ce dosage. Nous pensons cependant avoir montré que, pour les concentrations employées, une telle méthode résout de façon élégante la détermination de Ti^{IV} en présence de Ti^{III} et cela par le tracé d'un seul polarogramme. En effet, si le dosage de Ti^{III} en présence de Ti^{IV} est facile par les méthodes d'oxydo-réduction classiques, le problème inverse est plus délicat et ne peut être résolu que par voie indirecte.

CHAPITRE V .

ETUDE DES SULFOSALICYLATES

de VO^{2+} , Ti^{3+} et Fe^{3+}

Comme nous l'avons fait pour les picolates, nous étudierons les chélates obtenus avec l'acide sulfo-5 salicylique successivement par potentiométrie, spectrophotométrie et polarographie. Au cours de ce chapitre, nous attacherons une importance toute particulière à la comparaison entre les ions Fe^{3+} et Ti^{3+} qui forment des chélates tout à fait analogues avec l'acide sulfo-salicylique ; l'ion ferrique ayant été beaucoup plus étudié dans la littérature et sa manipulation étant nettement plus aisée que celle du titane tripositif, il était en effet particulièrement intéressant de considérer l'ion Fe^{3+} comme élément de référence.

V . 1. - ETUDE POTENTIOMETRIQUE.

V. 1.1. - SULFOSALICYLATE DE VANADYLE.

La figure 39 représente la courbe de neutralisation du sulfosalicylate de vanadyle (courbe 1) et celle de l'acide sulfosalicylique dans les mêmes conditions (courbe 2) aux concentrations indiquées dans le tableau suivant :

Courbes	$[\text{VO}^{2+}]$	$[\text{ASS}]$	Acidité initiale E
1	$4,33.10^{-3}$	$8,75.10^{-3}$	$2,67.10^{-2}$
2	0	$8,75.10^{-3}$	$2,67.10^{-2}$

La courbe de neutralisation de l'acide sulfosalicylique présente un seul point d'inflexion en C correspondant à la neutralisation simultanée des groupements $-\text{SO}_3\text{H}$ et $-\text{COOH}$; même en milieu très alcalin,

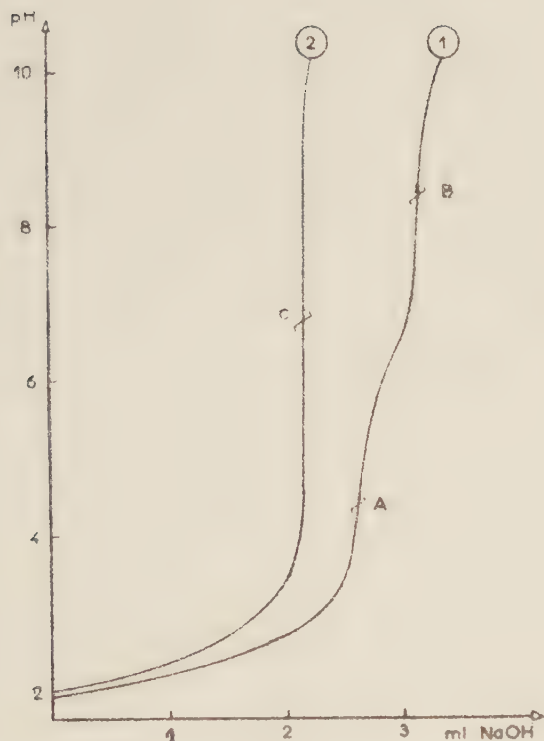


Figure 39.

on n'observe pas d'inflexion correspondant à la neutralisation du groupement hydroxyle $-OH$. La courbe du sulfosalicylate de vanadyle donne lieu à deux points d'équivalence A et B ; la couleur de la solution évolue du bleu pâle au jaune durant toute la neutralisation. Les courbes de la figure 39, présentant l'allure générale du phénomène, ont été enregistrées en continu au moyen du potentiographe METROHM. Si l'on détermine ces courbes point par point en laissant les potentiels s'équilibrer entre chaque addition de soude, on observe que pour les faibles rapports ASS/VO^{2+} (rapports < 4), il apparaît après le point A, une zone d'instabilité de potentiel, qui rend illusoire les mesures au delà de pH 5. Au contraire, pour des rapports supérieurs à 4 les potentiels deviennent stables et l'on peut effectuer des mesures valables.

V. 1.1.1. - APPLICATION DE LA METHODE DE BJERRUM.

Les tableaux XXVI à XXIX résument les calculs résultant des courbes de neutralisation de mélanges acide sulfosalicylique-ion vanadyle correspondant à des rapports de 10 à 1. Les courbes de formation obtenues sont représentées sur la figure 40. Aucune des cinq courbes obtenues ne présente de palier net à $\bar{n} = 1$; au contraire, au delà de cette valeur, $\bar{n}$ prend des valeurs très variables du fait de l'instabilité des mesures à partir de pH 5. En outre, les courbes de formation se déplacent régulièrement vers les pA décroissants au fur et à mesure que le rapport agent chélatant-métal augmente, exactement comme nous l'avions déjà observé dans le cas du picolate de vanadyle.

Enfin, il faut encore noter que pour un mélange de une molécule d'acide sulfosalicylique pour un ion vanadyle, la courbe de neutralisation présente une instabilité de pH dès pH 3,5, ce qui oblige à arrêter les calculs de BJERRUM à cette valeur ; la courbe de formation 1 est de ce fait très limitée.

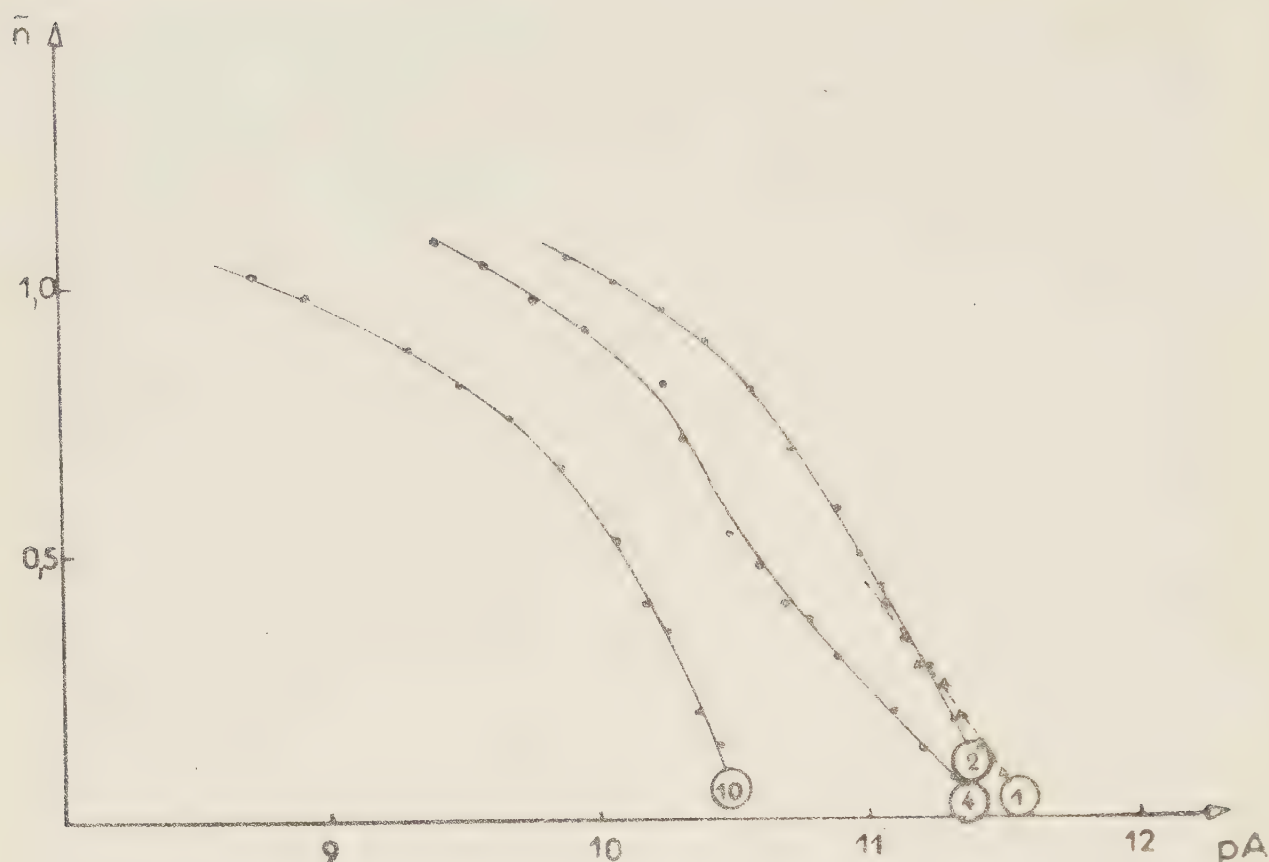


Figure 40.

L'ensemble de ces observations tendrait à montrer que la chélation de l'ion vanadyle par l'acide sulfosalicylique se ferait de façon normale en milieu très acide, mais qu'au delà de pH 5, l'hydrolyse de l'ion vanadyle interviendrait en perturbant les mesures notamment dans le cas des mélanges agent chélatant-métal voisins de l'équimolécularité.

Le ralentissement des courbes de formation pour la valeur $\bar{n} = 1$, laisse pressentir que le chélate formé répond à la formule VOA en milieu acide.

C'est vraiment tout ce que l'on peut déduire de la méthode de BJERRUM.

TABLEAU XXVI.

pH	Na	Na+H - E	$\bar{n}$	pA
2,70	$4,75 \cdot 10^{-3}$	$1,745 \cdot 10^{-3}$	0,02	11,57
2,80	$5,28 \cdot 10^{-3}$	$1,865 \cdot 10^{-3}$	0,08	11,49
2,90	$5,70 \cdot 10^{-3}$	$1,959 \cdot 10^{-3}$	0,13	11,41
3,00	$6,06 \cdot 10^{-3}$	$2,06 \cdot 10^{-3}$	0,19	11,34
3,10	$6,37 \cdot 10^{-3}$	$2,164 \cdot 10^{-3}$	0,25	11,28
3,20	$6,57 \cdot 10^{-3}$	$2,201 \cdot 10^{-3}$	0,28	11,18
3,30	$6,78 \cdot 10^{-3}$	$2,281 \cdot 10^{-3}$	0,34	11,12
3,40	$6,96 \cdot 10^{-3}$	$2,358 \cdot 10^{-3}$	0,40	11,06

Rapport 1

$$T_{VO^{2+}} = 10^{-3}$$

$$T_{H_2A} = 10^{-3}$$

$$E = 5 \cdot 10^{-3}$$

TABLEAU XXVII

pH	Na	Na+H - E	$\bar{n}$	pA
2,50	$5,10 \cdot 10^{-3}$	$3,262 \cdot 10^{-3}$	0,01	11,49
2,60	$5,95 \cdot 10^{-3}$	$3,462 \cdot 10^{-3}$	0,08	11,40
2,70	$6,68 \cdot 10^{-3}$	$3,675 \cdot 10^{-3}$	0,18	11,30
2,80	$7,30 \cdot 10^{-3}$	$3,885 \cdot 10^{-3}$	0,29	11,22
2,90	$7,75 \cdot 10^{-3}$	$4,009 \cdot 10^{-3}$	0,33	11,13
3,00	$8,18 \cdot 10^{-3}$	$4,180 \cdot 10^{-3}$	0,43	11,05
3,10	$8,50 \cdot 10^{-3}$	$4,294 \cdot 10^{-3}$	0,49	10,97
3,20	$8,80 \cdot 10^{-3}$	$4,431 \cdot 10^{-3}$	0,58	10,89
3,40	$9,20 \cdot 10^{-3}$	$4,598 \cdot 10^{-3}$	0,69	10,72
3,60	$9,50 \cdot 10^{-3}$	$4,751 \cdot 10^{-3}$	0,81	10,57
3,80	$9,70 \cdot 10^{-3}$	$4,858 \cdot 10^{-3}$	0,89	10,41
4,00	$9,83 \cdot 10^{-3}$	$4,930 \cdot 10^{-3}$	0,95	10,24
4,20	$9,92 \cdot 10^{-3}$	$4,983 \cdot 10^{-3}$	1,00	10,07

Rapport 2.

$$T_{VO^{2+}} = 10^{-3}$$

$$T_{H_2A} = 2 \cdot 10^{-3}$$

$$E = 5 \cdot 10^{-3}$$

TABLEAU XXVIII

ρH	Na^+	$Na + E + E$	$\bar{n}$	ρA
2,40	$7,40.10^{-3}$	$6,381.10^{-3}$	0,07	11,32
2,50	$8,50.10^{-3}$	$6,662.10^{-3}$	0,13	11,20
2,60	$9,45.10^{-3}$	$6,962.10^{-3}$	0,20	11,10
2,70	$10,25.10^{-3}$	$7,245.10^{-3}$	0,29	10,99
2,80	$10,85.10^{-3}$	$7,435.10^{-3}$	0,30	10,89
2,90	$11,40.10^{-3}$	$7,659.10^{-3}$	0,37	10,79
3,00	$11,83.10^{-3}$	$7,830.10^{-3}$	0,40	10,69
3,10	$12,21.10^{-3}$	$8,000.10^{-3}$	0,47	10,60
3,20	$12,53.10^{-3}$	$8,16.10^{-3}$	0,53	10,49
3,40	$13,08.10^{-3}$	$8,48.10^{-3}$	0,71	10,33
3,60	$13,42.10^{-3}$	$8,67.10^{-3}$	0,82	10,25
3,80	$13,67.10^{-3}$	$8,83.10^{-3}$	0,92	9,96
4,00	$13,81.10^{-3}$	$8,91.10^{-3}$	0,97	9,76
4,20	$13,96.10^{-3}$	$9,02.10^{-3}$	1,04	9,59
4,40	$14,00.10^{-3}$	$9,04.10^{-3}$	1,08	9,40
4,60	$14,10.10^{-3}$	$9,10.10^{-3}$	1,21	9,23

Rapport 4. - $T_{VO}^{2+} = 10^{-3}$ $T_{H_2A} = 4.10^{-3}$

$$E = 5.10^{-3}$$

TABLEAU XXIX

ρH	Na^+	$Na + H - E$	$\bar{n}$	ρA
2,90	$22,05.10^{-3}$	$18,31.10^{-3}$	0,20	10,36
3,00	$22,89.10^{-3}$	$18,80.10^{-3}$	0,35	10,26
3,10	$23,35.10^{-3}$	$19,14.10^{-3}$	0,40	10,17
3,20	$23,90.10^{-3}$	$19,50.10^{-3}$	0,52	10,07
3,40	$24,62.10^{-3}$	$20,00.10^{-3}$	0,66	9,87
3,60	$25,06.10^{-3}$	$20,31.10^{-3}$	0,75	9,68
3,80	$25,38.10^{-3}$	$20,54.10^{-3}$	0,81	9,49
4,00	$25,60.10^{-3}$	$20,70.10^{-3}$	0,88	9,30
4,20	$25,72.10^{-3}$	$20,73.10^{-3}$	0,94	9,10
4,40	$25,88.10^{-3}$	$20,88.10^{-3}$	0,98	8,91
4,60	$25,96.10^{-3}$	$20,96.10^{-3}$	1,02	8,72
4,80	$26,00.10^{-3}$	$21,00.10^{-3}$	1,03	8,52
5,00	$26,05.10^{-3}$	$21,05.10^{-3}$	1,07	8,41

Rapport 10. - $T_{VO}^{2+} = 10^{-3}$ $T_{H_2A} = 10.10^{-3}$

$$E = 5.10^{-3}$$

V. 1.1.2. - APPLICATION DE LA METHODE DE CHABEREK.

L'ensemble des courbes de neutralisation des mélanges acide sulfosalicylique-ion vanadyle en proportions variables, est représenté sur la figure 41 ; les données expérimentales sont résumées dans le tableau XXX. Les courbes Y représentatives du chélate présentent toutes au moins deux points d'équivalence A et B ; seule, la courbe $Y_{0,5}$ présente un troisième point d'inflexion C en même temps qu'apparaît au sein de la solution le précipité caractéristique de $VO(OH)_2$; on notera également pour cette courbe l'effet tampon qui se manifeste entre A et C.

TABLEAU XXX.

Courbes	$[VO^{2+}]$	$[H_2A^-]$	E	$\frac{[H_2A^-]}{[VO^{2+}]}$
$X_{0,5}$	0	$2,16.10^{-3}$	$2,67.10^{-2}$	-
$Y_{0,5}$	$4,33.10^{-3}$	$2,16.10^{-3}$	$2,67.10^{-2}$	0,5
$X_{1,0}$	0	$4,33.10^{-3}$	$2,67.10^{-2}$	-
$Y_{1,0}$	$4,33.10^{-3}$	$4,33.10^{-3}$	$2,67.10^{-2}$	1,0
$X_{1,5}$	0	$6,49.10^{-3}$	$2,67.10^{-2}$	-
$Y_{1,5}$	$4,33.10^{-3}$	$6,49.10^{-3}$	$2,67.10^{-2}$	1,5
$X_{2,0}$	0	$8,75.10^{-3}$	$2,67.10^{-2}$	-
$Y_{2,0}$	$4,33.10^{-3}$	$8,75.10^{-3}$	$2,67.10^{-2}$	2,0

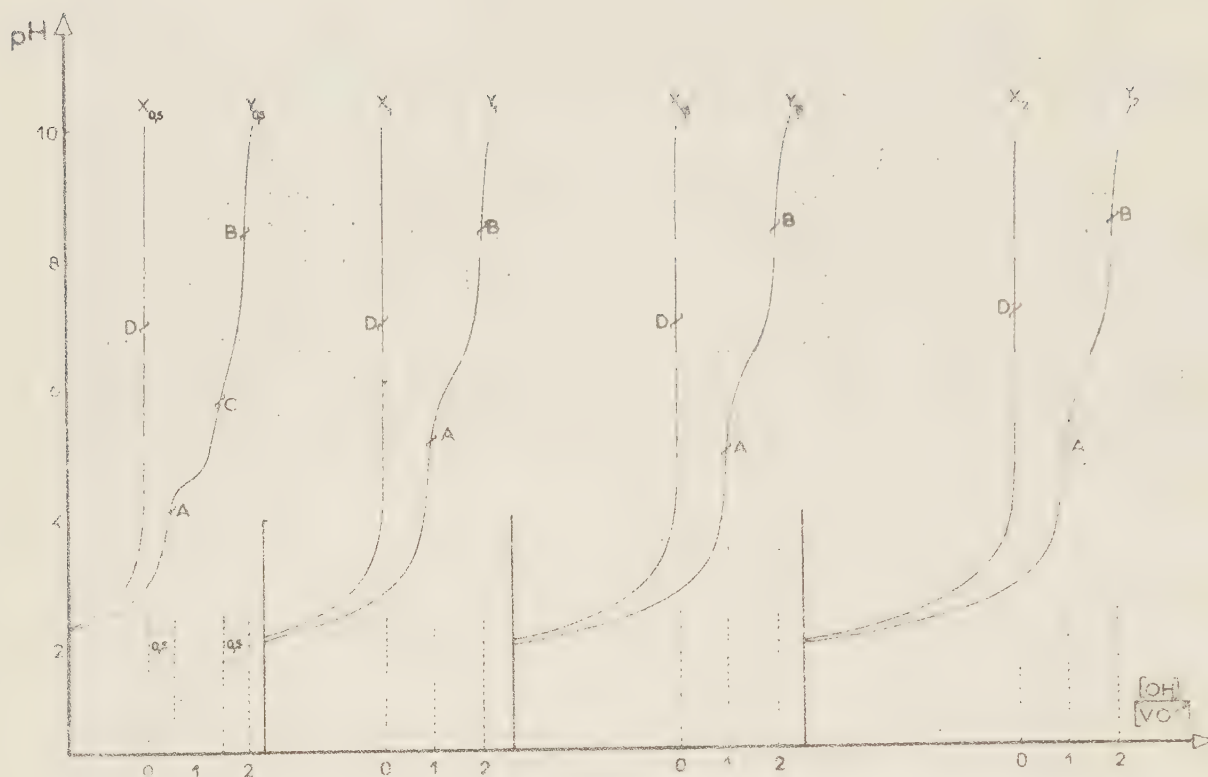
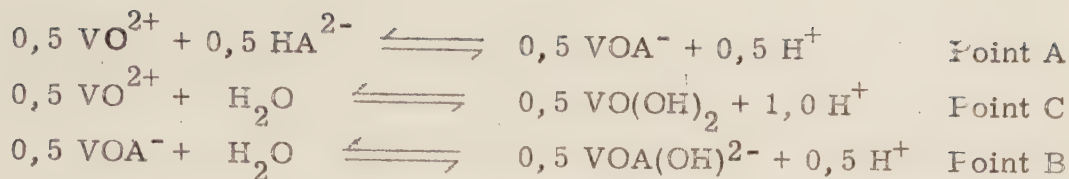


Figure 41.

D'autre part, les écarts relevés entre les points A et le point d'équivalence D de la courbe relative à l'acide sulfosalicylique correspondent tous à une consommation de 1 OH^- par ion vanadyle. Comme cet écart tombe à 0,5 OH^- lorsque l'acide sulfosalicylique se trouve dans le rapport 0,5, nous pouvons dire que la libération d'acidité résultant de la chélation ne provient que de l'agent chélatant et que tous les points A caractérisent la formation du chélate VOA.

Enfin, lorsque les solutions évoluent vers le milieu alcalin, toutes les courbes Y montrent une consommation supplémentaire d'ions OH^- , se traduisant par des écarts entre les abscisses des points B et D de deux équivalents d'hydroxyle.

Cependant, la courbe $Y_{0,5}$, pour laquelle il se forme l'hydroxyde qui ne se redissout pas, montre un écart de 1,5 OH^- entre A et B alors que toutes les autres courbes entre ces mêmes points A et B donnent un écart de 1 OH^- . Ces différences s'expliquent aisément grâce aux réactions suivantes écrites pour la courbe $Y_{0,5}$



Pour les quatre courbes tracées, la consommation d'ions hydroxyle correspondant donc quantitativement à la quantité de vanadyle présente initialement sous forme chélatée, il résulte que le complexe hydroxylé ne comporte qu'un OH supplémentaire, qui donne lieu au chélate hydroxylé VOA(OH).

V. 1.1.3. - CONCLUSION.

En accord avec le déplacement des courbes de formation de BJERRUM, que nous avons attribué à un phénomène d'hydrolyse, la méthode de CHABEREK démontre la formation d'un complexe VOA(OH) à partir de pH = 4,5 environ. Elle confirme en outre la formule VOA pour l'espèce non hydrolysée, formule que laissait prévoir l'allure des courbes de formation.

Notons enfin, que ces résultats sont en parfait accord avec le travail de CHABEREK et MARTELL (32) qui ont également démontré l'existence des deux complexes précédents par potentiométrie.

V. 1.2. - SULFOSALICYLATE DE FER.

Dans le cas des picolates, nous avons pu facilement comparer la chélation du fer et du titane en utilisant les résultats de G. THOMAS(142) pour le picolate de fer, car cet auteur avait travaillé dans les mêmes conditions que nous-même. Il n'en était plus de même pour les sulfosalicylates. Bien que la littérature soit très abondante sur le sulfosalicylate de fer, il nous a été nécessaire d'en reprendre l'étude pour la compléter et pouvoir en particulier réaliser les conditions où nous voulions nous placer pour étudier comparativement le sulfosalicylate de titane.

D'après VAREILLE (151), AGREN (2) et MATTOO (100)(101), (pour ne citer que les travaux les plus importants) le fer donne avec l'acide sulfosalicylique trois complexes successifs FeA , FeA_2 et FeA_3 . La méthode de JOB, très souvent appliquée au premier complexe, ne laisse aucun doute sur l'existence de l'espèce FeA . Si d'autre part, l'étude polarographique

de BANKS-PATTERSON (7) confirme la formule FeA_3 pour le complexe jaune formé en milieu alcalin, on ne trouve par contre aucune preuve formelle de la formule FeA_2 pour le composé intermédiaire.

L'application systématique de nos méthodes à ce système ne nous a donc pas semblé inutile étant donné le nombre de points qu'il restait à préciser.

V. 1.2.1. - APPLICATION DE LA METHODE DE CHABEREK.

L'ensemble des courbes de neutralisation du sulfosalicylate ferrique comparées à celles de l'acide sulfosalicylique seul montre que la chélation se fait, pour tous les rapports variant de 0,5 à 5, avec consommation de deux, puis de trois OH^- par ion ferrique, même lorsque l'agent chélatant n'est pas en quantité suffisante pour donner le composé FeA_3 (rapport < 3).

Lorsqu'on détermine les courbes point par point, les équilibres de potentiels deviennent très instables dès que le pH atteint la valeur 4,5 (rapports 0,5 et 1) ou la valeur 5 (rapports 2 et 3).

Pour les rapports 0,5 et 1, on observe un trouble très net dans la solution à partir de pH 4, ce qui semblerait provenir de la précipitation du fer non complexé.

Enfin, si pour tous les mélanges, la couleur en milieu acide ($2 < \text{pH} < 2,5$) est violette ; elle évolue ensuite vers le rouge avec une intensité plus ou moins forte suivant la quantité d'agent chélatant. Il faut noter également que pour de très gros excès d'acide sulfosalicylique ($\text{H}_2\text{A}/\text{Fe} > 20$) le chélate prend rapidement la couleur rouge dès les pH faibles. Ces observations nous ont incité à entreprendre l'étude spectrophotométrique qui sera exposée au paragraphe V.2.2.

En outre, les courbes de neutralisation montrent l'existence de deux points d'équivalence distincts situés respectivement à 2 et 3 équivalents hydroxyle par ion ferrique, ce qui laisserait supposer que deux composés seulement se forment et cela quel que soit le rapport agent chélatant-ion métallique. Il est possible également que des espèces hydroxylées plus ou moins solubles se forment pour justifier la consommation de trois équivalents de base lorsque le rapport agent chélatant: ion métallique est inférieur à trois.

Ceci expliquerait l'instabilité des mesures qu'on observe pour de faibles rapports lorsque le pH dépasse 5.

La méthode de CHABEREK s'avère dans ces conditions très peu utilisable et ne nous renseigne aucunement sur la nature des composés formés.

V. 1.2.2. - APPLICATION DE LA METHODE DE BJERRUM.

S'il se forme vraiment et uniquement les trois complexes successifs FeA , FeA_2 , FeA_3 , les courbes de formation de BJERRUM doivent présenter des paliers pour $\bar{n} = 1$, $\bar{n} = 2$ et $\bar{n} = 3$. S'il vient par contre se superposer des phénomènes d'hydrolyse conduisant à la formation de complexes hydroxylés, polynucléaires ou non, il y a libération supplémentaire de protons qui déforment les courbes de formation et peuvent rendre la méthode de BJERRUM plus ou moins inopérante. Comme nous allons cependant le montrer, les renseignements qu'elle fournit ne sont pas sans intérêt

La figure 42 représente les différentes courbes de formation obtenues à partir de mélanges acide sulfosalicylique/fer dans des proportions variant du rapport 2 au rapport 20. Les conditions expérimentales sont résumées dans les tableaux XXXI à XXXV. Ces courbes appellent les remarques suivantes :

- la courbe 2 correspondant au mélange de deux molécules d'agent chélatant pour un ion ferrique présente des valeurs de $\bar{n}$ toujours supérieures à 1 et, dès $pA = 11,5$ environ, ces valeurs croissent très rapidement tandis que pA varie très peu, ce qui prouve qu'il apparaît des protons ne provenant pas de la fixation de l'agent chélatant sur Fe^{3+} , mais d'un phénomène d'hydrolyse de l'espèce complexée. Il faut noter que dans ce domaine de pH ($pH = 3,40$) les potentiels deviennent instables sans qu'un trouble apparent ne se manifeste. Il est possible que l'hydrolyse de l'ion ferrique ou de l'espèce chélatée entre en compétition avec le phénomène de chélation, la concentration en ions hydroxyle est en effet du même ordre de grandeur que celle des ions A^{3-} chélatants,

- les courbes 3 et 4 relatives à des mélanges plus riches cependant en agent chélatant ont des allures analogues ; les valeurs de $\bar{n}$ auxquelles elles démarrent prouvent que le composé FeA est formé complètement dès le début des mesures. Puis, lorsque pA diminue, ces courbes de

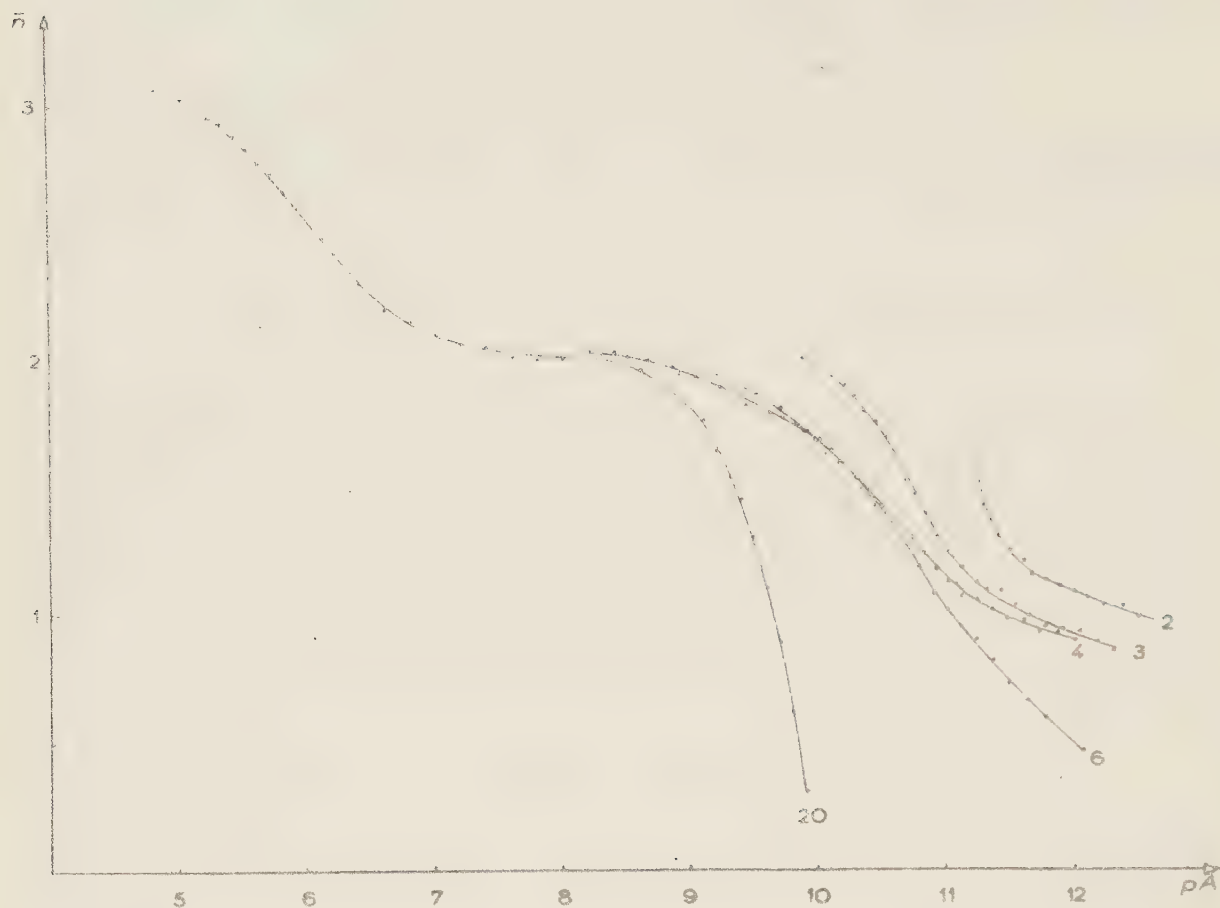


Figure 42.

formation atteignent des valeurs de $\bar{n}$ voisines de 2 sans atteindre de palier net ; dans ce domaine de pH (4,20) les mesures de potentiels deviennent d'ailleurs instables. Il semble là encore que l'hydrolyse au delà de pH = 4,20, vienne perturber le processus de chélation,

- la courbe 6 se distingue des précédentes par des valeurs de $\bar{n}$ inférieures à 1 et par un palier bien net à $\bar{n} = 2$ dans le domaine de pH=5, valeur à partir de laquelle les mesures cessent d'être reproductibles,

- enfin, la courbe 20 correspondant au mélange de vingt molécules d'agent chélatant pour un ion ferrique présente des paliers à $\bar{n} = 2$ et à $\bar{n} = 3$ sans qu'à aucun moment les mesures ne soient perturbées. Par contre, il ne se produit aucun accident pour $\bar{n} = 1$.

En conclusion, la méthode de BJERRUM nous apporte les renseignements suivants :

- Pour de faibles excès d'agent chélatant, l'allure anormale des courbes de formation invite à conclure qu'à partir de pH 4 environ il se forme des espèces beaucoup plus complexes que FeA_2 et FeA_3 , dans lesquelles des ions hydroxyles peuvent intervenir. Dans notre série de déterminations, on ne décèle effectivement le composé FeA_2 que si la concentration de l'acide sulfosalicylique atteint au moins six fois celle de l'ion ferrique. De même le composé FeA_3 n'apparaîtra que pour un excès d'agent chélatant de l'ordre de 20.

- D'autre part, en milieu très acide où la solution est de couleur violette, les déterminations sont très reproductibles et les pH très stables. Si on observe alors que, pour de faibles excès d'agent chélatant (courbe 2, 3, 4) les courbes de formation commencent au voisinage de $\bar{n} = 1$ (formation de FeA dès le début), il n'en est plus de même pour les courbes 6 et 20 où l'agent chélatant est en excès important. Ce dernier est alors en quantité suffisante pour former simultanément FeA et FeA_2 et, en raison des faibles variations de pH qu'entraîne la chélation dans ce milieu, très acide, on ne perçoit ni palier ni inflexion à $\bar{n} = 1$.

- L'ensemble de ces courbes de formation n'est pas du tout incompatible avec la formation des trois complexes successifs FeA , FeA_2 et FeA_3 mais les phénomènes d'hydrolyse qui viennent probablement se superposer au processus de chélation déforment trop l'allure de ces courbes pour qu'on puisse s'en servir pour calculer des constantes de stabilité. Afin de les obtenir, nous avons alors complété nos mesures de pH par celles de la concentration d'une espèce ionique, l'ion Fe^{3+} , mettant ainsi en œuvre la méthode de PERRIN (118).

TABLEAU XXX1.

pH	Na ⁺	Na + H - E	$\bar{n}$	pA
2,270	4,10.10 ⁻³	4,47.10 ⁻³	0,985	12,50
2,367	5,25.10 ⁻³	4,595.10 ⁻³	1,03	12,38
2,465	6,20.10 ⁻³	4,620.10 ⁻³	1,01	12,23
2,562	7,00.10 ⁻³	4,743.10 ⁻³	1,06	12,11
2,660	7,63.10 ⁻³	4,818.10 ⁻³	1,09	12,00
2,760	8,15.10 ⁻³	4,888.10 ⁻³	1,11	11,89
2,855	8,55.10 ⁻³	4,945.10 ⁻³	1,13	11,78
2,955	8,90.10 ⁻³	5,010.10 ⁻³	1,15	11,67
3,05	9,20.10 ⁻³	5,091.10 ⁻³	1,21	11,61
3,15	9,45.10 ⁻³	5,158.10 ⁻³	1,25	11,51
3,245	9,66.10 ⁻³	5,229.10 ⁻³	1,30	11,42
3,340	9,85.10 ⁻³	5,307.10 ⁻³	1,36	11,36
3,440	10,02.10 ⁻³	5,380.10 ⁻³	1,42	11,29
3,535	10,20.10 ⁻³	5,490.10 ⁻³	1,515	11,27
3,635	10,35.10 ⁻³	5,580.10 ⁻³	1,60	11,25
3,730	10,50.10 ⁻³	5,690.10 ⁻³	1,70	11,28
3,825	10,63.10 ⁻³	5,780.10 ⁻³	1,79	11,33
3,925	10,75.10 ⁻³	5,870.10 ⁻³	1,87	11,45
4,022	10,88.10 ⁻³	5,970.10 ⁻³	1,97	11,99

Rapport 2

$$T_{Fe} = 10^{-3}$$

$$T_{H_2A} = 2 \cdot 10^{-3}$$

$$E = 5 \cdot 10^{-3}$$

$$pK_{2a} = 2,28$$

$$pK_{3a} = 11,47$$

TABLEAU XXXII .

pH	Na ⁺	Na + H - E	$\bar{n}$	pA
2,075	$1,90.10^{-3}$	$5,314.10^{-3}$	0,72	11,45
2,270	$5,45.10^{-3}$	$5,820.10^{-3}$	0,89	12,18
2,367	$6,70.10^{-3}$	$5,995.10^{-3}$	0,93	12,05
2,465	$7,70.10^{-3}$	$6,12.10^{-3}$	0,94	11,91
2,562	$8,50.10^{-3}$	$6,24.10^{-3}$	0,95	11,78
2,660	$9,20.10^{-3}$	$6,388.10^{-3}$	0,98	11,66
2,760	$9,80.10^{-3}$	$6,54.10^{-3}$	1,03	11,54
2,855	$10,30.10^{-3}$	$6,69.10^{-3}$	1,09	11,44
2,955	$10,65.10^{-3}$	$6,76.10^{-3}$	1,09	11,32
3,05	$10,96.10^{-3}$	$6,85.10^{-3}$	1,12	11,24
3,15	$11,25.10^{-3}$	$6,96.10^{-3}$	1,18	11,13
3,245	$11,50.10^{-3}$	$7,07.10^{-3}$	1,24	11,02
3,340	$11,71.10^{-3}$	$7,167.10^{-3}$	1,302	10,94
3,44	$11,91.10^{-3}$	$7,273.10^{-3}$	1,38	10,85
3,535	$12,10.10^{-3}$	$7,39.10^{-3}$	1,47	10,77
3,635	$12,23.10^{-3}$	$7,46.10^{-3}$	1,52	10,68
3,730	$12,38.10^{-3}$	$7,566.10^{-3}$	1,62	10,61
3,825	$12,50.10^{-3}$	$7,65.10^{-3}$	1,69	10,54
3,925	$12,60.10^{-3}$	$7,72.10^{-3}$	1,75	10,46
4,022	$12,68.10^{-3}$	$7,77.10^{-3}$	1,79	10,37
4,12	$12,76.10^{-3}$	$7,83.10^{-3}$	1,85	10,29
4,215	$12,82.10^{-3}$	$7,88.10^{-3}$	1,89	10,22
4,42	$12,93.10^{-3}$	$7,99.10^{-3}$	2,00	10,06

Rapport 3

$E = 5.10^{-3}$

$T_{Fe} = 10^{-3}$

$pK_{2a} = 2,28$

$T_{H_2A} = 3.10^{-3}$

$pK_{3a} = 11,47$

TABLEAU XXXIII.

pH	Na ⁺	Na + H - E	$\bar{n}$	pA
2,075	$3,50.10^{-3}$	$6,91.10^{-3}$	0,85	12,31
2,175	$5,45.10^{-3}$	$7,13.10^{-3}$	0,88	
2,270	$6,95.10^{-3}$	$7,32.10^{-3}$	0,90	12,01
2,367	$8,25.10^{-3}$	$7,54.10^{-3}$	0,92	11,88
2,465	$9,30.10^{-3}$	$7,72.10^{-3}$	0,93	11,74
2,562	$10,20.10^{-3}$	$7,94.10^{-3}$	0,97	11,61
2,660	$10,90.10^{-3}$	$8,09.10^{-3}$	0,98	11,48
2,760	$11,55.10^{-3}$	$8,29.10^{-3}$	1,03	11,36
2,855	$12,05.10^{-3}$	$8,44.10^{-3}$	1,06	11,25
2,955	$12,45.10^{-3}$	$8,56.10^{-3}$	1,07	11,13
3,050	$12,82.10^{-3}$	$8,71.10^{-3}$	1,13	11,03
3,150	$13,13.10^{-3}$	$8,84.10^{-3}$	1,18	10,93
3,245	$13,40.10^{-3}$	$8,97.10^{-3}$	1,24	10,83
3,340	$13,63.10^{-3}$	$9,09.10^{-3}$	1,31	10,74
3,440	$13,82.10^{-3}$	$9,19.10^{-3}$	1,36	10,64
3,535	$13,98.10^{-3}$	$9,27.10^{-3}$	1,41	10,54
3,635	$14,10.10^{-3}$	$9,33.10^{-3}$	1,44	10,45
3,730	$14,22.10^{-3}$	$9,40.10^{-3}$	1,49	10,35
3,825	$14,35.10^{-3}$	$9,50.10^{-3}$	1,57	10,37
3,925	$14,42.10^{-3}$	$9,54.10^{-3}$	1,59	10,17
4,022	$14,50.10^{-3}$	$9,59.10^{-3}$	1,63	10,07
4,120	$14,58.10^{-3}$	$9,65.10^{-3}$	1,68	9,99
4,215	$14,63.10^{-3}$	$9,69.10^{-3}$	1,72	9,90
4,42	$14,75.10^{-3}$	$9,79.10^{-3}$	1,81	9,72
4,615	$14,83.10^{-3}$	$9,85.10^{-3}$	1,86	9,54

Rapport 4
 $T_{Fe} = 10^{-3}$
 $T_{H_2A} = 4.10^{-3}$
 $E = 5.10^{-3}$
 $pK_{2a} = 2,28$
 $pK_{3a} = 11,47$

TABLEAU XXXIV.

pH	Na ⁺	Na + H - E	$\bar{n}$	pA
2,075	5,65.10 ⁻³	9,044.10 ⁻³	0,465	12,07
2,270	9,55.10 ⁻³	9,99.10 ⁻³	0,69	11,78
2,367	11,00.10 ⁻³	10,26.10 ⁻³	0,66	11,64
2,465	12,25.10 ⁻³	10,67.10 ⁻³	0,73	11,50
2,562	13,30.10 ⁻³	11,04.10 ⁻³	0,82	11,38
2,660	14,20.10 ⁻³	11,39.10 ⁻³	0,90	11,25
2,760	14,95.10 ⁻³	11,69.10 ⁻³	0,95	11,13
2,855	15,58.10 ⁻³	11,98.10 ⁻³	1,02	11,02
2,955	16,12.10 ⁻³	12,23.10 ⁻³	1,08	10,91
3,05	16,60.10 ⁻³	12,49.10 ⁻³	1,18	10,80
3,15	17,00.10 ⁻³	12,71.10 ⁻³	1,27	10,70
3,245	17,30.10 ⁻³	12,87.10 ⁻³	1,33	10,60
3,340	17,60.10 ⁻³	13,06.10 ⁻³	1,42	10,51
3,440	17,80.10 ⁻³	13,16.10 ⁻³	1,46	10,40
3,535	18,00.10 ⁻³	13,29.10 ⁻³	1,53	10,30
3,635	18,17.10 ⁻³	13,40.10 ⁻³	1,59	10,21
3,730	18,30.10 ⁻³	13,49.10 ⁻³	1,64	10,12
3,825	18,41.10 ⁻³	13,56.10 ⁻³	1,68	10,02
3,925	18,50.10 ⁻³	13,62.10 ⁻³	1,72	9,92
4,022	18,57.10 ⁻³	13,67.10 ⁻³	1,74	9,83
4,12	18,63.10 ⁻³	13,71.10 ⁻³	1,77	9,73
4,215	18,68.10 ⁻³	13,74.10 ⁻³	1,79	9,64
4,410	18,75.10 ⁻³	13,79.10 ⁻³	1,82	9,44
4,605	18,84.10 ⁻³	13,87.10 ⁻³	1,89	9,25
4,800	18,90.10 ⁻³	13,92.10 ⁻³	1,93	9,06
4,995	18,95.10 ⁻³	13,96.10 ⁻³	1,97	8,87
5,190	18,98.10 ⁻³	13,98.10 ⁻³	1,99	8,68

Rapport 6

$$T_{Fe} = 10^{-3}$$

$$T_{H_2A} = 6.10^{-3}$$

$$E = 5.10^{-3}$$

$$pK_{2a} = 2,28$$

$$pK_{3a} = 11,47$$

TABLEAU XXXV.

pH	Na ⁺	Na + H - E	$\bar{n}$	pA	pH	Na ⁺	Na + H - E	$\bar{n}$	pA
3,20	42,25.10 ⁻³	37,88.10 ⁻³	0,003	10,02	5,40	47,00.10 ⁻³	42,00.10 ⁻³	2,00	7,82
3,30	43,10.10 ⁻³	38,39.10 ⁻³	0,31	9,92	5,60	47,02.10 ⁻³	42,02.10 ⁻³	2,02	7,62
3,40	43,85.10 ⁻³	39,25.10 ⁻³	0,62	9,81	5,80	47,05.10 ⁻³	42,05.10 ⁻³	2,05	7,42
3,50	44,50.10 ⁻³	39,80.10 ⁻³	0,89	9,71	6,00	47,06.10 ⁻³	42,06.10 ⁻³	2,06	7,22
3,60	45,00.10 ⁻³	40,25.10 ⁻³	1,10	9,61	6,20	47,10.10 ⁻³	42,10.10 ⁻³	2,10	7,02
3,70	45,40.10 ⁻³	40,60.10 ⁻³	1,30	9,51	6,40	47,13.10 ⁻³	42,13.10 ⁻³	2,15	6,82
3,80	45,75.10 ⁻³	40,90.10 ⁻³	1,45	9,42	6,60	47,20.10 ⁻³	42,20.10 ⁻³	2,20	6,62
3,90	46,00.10 ⁻³	41,10.10 ⁻³	1,54	9,32	6,80	47,30.10 ⁻³	42,30.10 ⁻³	2,30	6,42
4,00	46,20.10 ⁻³	41,30.10 ⁻³	1,64	9,21	7,00	47,42.10 ⁻³	42,42.10 ⁻³	2,42	6,23
4,10	46,40.10 ⁻³	41,48.10 ⁻³	1,76	9,12	7,10	47,48.10 ⁻³	42,48.10 ⁻³	2,48	6,13
4,20	46,50.10 ⁻³	41,52.10 ⁻³	1,76	9,01	7,20	47,55.10 ⁻³	42,55.10 ⁻³	2,55	6,03
4,30	46,65.10 ⁻³	41,70.10 ⁻³	1,94	8,92	7,30	47,60.10 ⁻³	42,60.10 ⁻³	2,60	5,93
4,40	46,75.10 ⁻³	41,79.10 ⁻³	1,94	8,82	7,40	47,66.10 ⁻³	42,66.10 ⁻³	2,66	5,83
4,50	46,80.10 ⁻³	41,83.10 ⁻³	1,94	8,72	7,50	47,73.10 ⁻³	42,73.10 ⁻³	2,73	5,73
4,60	46,85.10 ⁻³	41,87.10 ⁻³	1,96	8,62	7,60	47,77.10 ⁻³	42,77.10 ⁻³	2,77	5,63
4,70	46,90.10 ⁻³	41,92.10 ⁻³	2,01	8,52	7,70	47,83.10 ⁻³	42,83.10 ⁻³	2,83	5,54
4,80	46,95.10 ⁻³	41,96.10 ⁻³	2,03	8,42	7,80	47,88.10 ⁻³	42,88.10 ⁻³	2,88	5,44
4,90	46,95.10 ⁻³	41,96.10 ⁻³	2,02	8,32	7,90	47,93.10 ⁻³	42,93.10 ⁻³	2,93	5,34
5,00	47,00.10 ⁻³	41,99.10 ⁻³	2,03	8,22	8,00	47,95.10 ⁻³	42,95.10 ⁻³	2,95	5,24
5,20	47,00.10 ⁻³	42,00.10 ⁻³	2,00	8,02	8,20	48,02.10 ⁻³	43,02.10 ⁻³	3,02	5,04

Rapport 20.

 $T_{Fe} = 10^{-3}$ $T_{H_2A} = 20.10^{-3}$ $E = 5.10^{-3}$

V. 1.2.3. - APPLICATION DE LA METHODE DE AGREN-PERRIN.

Au cours du chapitre I (p. 28), nous avons donné le principe de la méthode de AGREN-PERRIN qui permet de suivre le processus de chélation en mesurant à chaque instant la concentration en ions ferriques libres, compte tenu de l'hydrolyse, au moyen d'une électrode indicatrice de ces ions (électrode d'or).

L'égalité 58 (Chapitre I) s'écrit :

$$\log \left\{ \frac{[\text{Fe}^{\text{III}}]_t}{[\text{Fe}^{3+}]} - (1+\delta) \right\} = z \log[A] + y \text{ pH} + \log \beta_{xyz} + \log x + (x-1) \log [\text{Fe}^{3+}]$$

où x , y et z sont les valeurs respectives des indices dans la formule générale du complexe envisagé $\text{Fe}_x(\text{OH})_y \text{A}_z$ et δ le terme de correction pour l'hydrolyse de l'ion ferrique soit :

$$\delta = \frac{K_1}{[\text{H}^+]} + \frac{\beta_2}{[\text{H}^+]^2} + 2 \beta_{22} \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{H}^+]^2}$$

où K_1 , β_2 et β_{22} sont les constantes d'hydrolyse des espèces $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ et $\text{Fe}_2(\text{OH})_4^{2+}$. Dans le cas particulier de notre recherche, nous avons travaillé à des concentrations en ion ferrique ne dépassant pas 10^{-3} M, ce qui permet de négliger le dernier terme de δ .

Partie expérimentale.

Dans une cellule du type de celle présentée sur la figure 5 (p. 53), on introduisait une quantité constante d'ion ferrique sous forme de solution de perchlorate de fer, puis une quantité également constante d'ions ferreux sous forme de sel de Mohr préparé et titré au moment de l'emploi de façon à obtenir un rapport constant $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]$ égal à 10 %. (Nous avons déjà signalé que THIEL et PETER (141) avaient montré que Fe^{2+} n'était pas complexé par l'acide sulfosalicylique). Puis, on ajoutait une certaine quantité d'acide sulfosalicylique titré et enfin du nitrate d'ammonium de façon à maintenir une force ionique égale à 1. Après avoir mis en place les électrodes (électrode en verre et électrode au calomel pour les mesures de pH;

TABLEAU XXXVI.

pH	mV
2,88	495,6
2,81	504,1
2,74	510,5
2,67	515,0
2,61	518,9
2,54	522,3
2,26	533,0
2,15	534,2
2,11	535,1
2,04	535,9
1,92	536,8
1,82	537,6
1,74	538,0
1,63	538,5
1,57	539,0

électrode d'or pour les mesures de pFe), on faisait passer un courant d'azote (purifié sur four à cuivre à 850°C) et l'on attendait l'équilibre thermique de la solution (thermostat à 25°C). On titrait ensuite par une solution d'ammoniaque en notant, pour chaque addition de base, le pH et le potentiel donné par l'électrode d'or. Nous avons utilisé une solution d'ammoniaque de préférence à une solution de soude, car au delà de pH 7, les ions ferreux précipitaient sous forme d'hydroxyde, modifiant ainsi le rapport $[Fe^{3+}]/[Fe^{2+}]$ que l'on désirait maintenir constant. Au contraire, l'ammoniaque présente une zone tampon vers pH 7 qui évite la précipitation de l'hydroxyde ferreux.

Résultats des mesures.

Nous avons d'abord recherché la valeur du potentiel correspondant au mélange pur $[Fe^{3+}]/[Fe^{2+}]$ à 10 %, lorsque tous les ions ferriques introduits sont sous forme Fe^{3+} non hydrolysés et non complexés. Nous avons donc tracé la courbe de variation du potentiel de l'électrode d'or en fonction du pH (Fig. 43) en titrant par de l'acide perchlorique normal la solution du couple ferreux-ferrique à 10 % sans addition d'agent chélatant. (Tableau XXXVI).

La courbe de la figure 43 atteint un palier horizontal vers pH 1,5, ce qui signifie qu'en dessous de cette valeur les ions ferriques ne subissent plus l'action de l'hydrolyse et sont entièrement sous forme d'ions libres. Le potentiel de 539 mV représente la valeur de E_1 de l'équation 52 (Chapitre I)

$$E_1 = E_{O,Au} + \frac{RT}{nF} \text{Log} \frac{[Fe^{III}]_t}{[Fe^{II}]_t}$$

Connaissant cette valeur constante, nous pouvons déterminer la variation ΔE du potentiel d'électrode lorsque les ions ferriques sont complexés. L'équation 54 (Chapitre I) donne en effet :

$$\Delta E = \frac{RT}{nF} \text{Log} \frac{[Fe^{III}]_t}{[Fe^{3+}]}$$

ce qui permet de déterminer le premier membre de l'égalité 58

$$\log \left\{ \frac{[\text{Fe}^{\text{III}}]_t}{[\text{Fe}^{3+}] - (1 + \delta)} \right\} \text{ que nous poserons égal à } \log R .$$

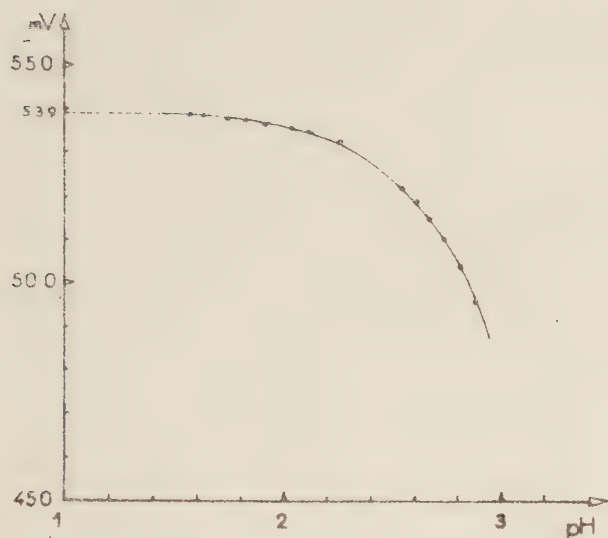


Figure 43.

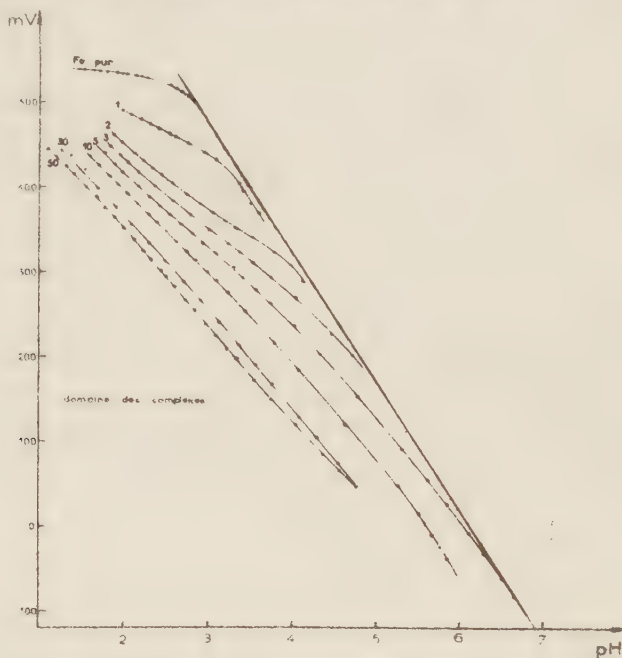


Figure 44.

La figure 44 représente les courbes du potentiel de l'électrode d'or en fonction du pH pour les mélanges acide sulfosalicylique-ion ferrique dont le rapport agent chélatant : métal varie de 1 à 50. Nous avons fait figurer également les résultats obtenus pour le couple $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-Fe}^{\text{II}}$ pur, sans agent chélatant, aux mêmes concentrations que celles utilisées lors de la formation de complexes : on obtient ainsi une courbe se prolongeant en droite au fur et à mesure que le pH augmente. Cette courbe correspondant à l'hydrolyse du Fe^{3+} en $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ et $\text{Fe}(\text{OH})_3$, délimite deux domaines où le fer peut exister soit sous forme de complexes, soit sous forme d'ion hydrolysé.

On constate qu'en présence d'agent chélatant aucune des courbes tracées ne traverse cette droite limite : en effet, les ions ferriques auront tendance soit à former des complexes avec les ions A^{3-} de l'acide sulfosalicylique, soit à former des espèces hydroxylées, selon les proportions des A^{3-} et OH^- . Pour les courbes 1 et 2, on observe qu'au fur et à mesure que le pH augmente, celles-ci se rapprochent de la droite limite de formation d'hydroxyde et présentent alors un changement de pente très net : pour ces valeurs de pH, les potentiels deviennent très instables et les mesures perdent toute signification.

Lorsque la proportion d'agent chélatant augmente, les courbes s'éloignent de la droite limite et présentent des allures très régulières ; à aucun moment les potentiels ne deviennent instables. On peut donc supposer que pour les forts excès en agent chélatant, tous les ions ferriques sont chélatés du fait d'une concentration en ions A^{3-} très supérieure à celle des ions OH^- .

Si l'on applique alors les calculs de AGREN-FERRIN aux résultats ainsi trouvés pour les mélanges les plus riches en agent chélatant (Rapport $\gg 10$), on obtient la courbe représentée sur la figure 45 construite de la façon suivante :

pour chacune des courbes de neutralisation des mélanges indiqués plus haut, nous avons tracé les variations de $\log R$, en fonction de pA . L'ensemble des points ainsi obtenus pour les différentes conditions de pH et d'excès d'agent chélatant se placent sur une même courbe, aux erreurs d'expérience près. Toutes les données sont réunies dans les tableaux XXXVII à XL. D'après PERRIN, l'équation 58 (Chapitre I) :

$$\log R = z \log[A] + y \text{ pH} + \log \beta_{xyz} + \log x + (x - 1) \log [Fe^{3+}]$$

n'est valable que si un seul complexe est présent. Or, dans le cas du fer et de l'acide sulfosalicylique, si on suppose que se forment seulement les trois complexes successifs FeA , FeA_2 et FeA_3 à l'exclusion d'espèces hydroxylées ou polynucléaires, l'équation précédente, où $x = 1$ et $y = 0$ se réduira à

$$\log R = z \log A + \log K_n$$

et la pente de la courbe obtenue doit varier de 1 à 3 dans tout le domaine de pH étudié. Si les trois complexes successifs se formaient séparément, on devrait obtenir trois segments de droite ayant respectivement des pentes de 1, 2 et 3. Pratiquement les zones d'existence de ces complexes se recouvrent partiellement comme l'a déjà indiqué VAREILLE (151) dans sa courbe de répartition en fonction du pH. Le nombre z doit donc varier de façon régulière de 1 à 3 et c'est effectivement ce qui se passe puisque la courbe de la figure 45 présente une pente croissant régulièrement. En réalité, cette courbe apparaît comme l'enveloppe des trois segments de droite de pente théorique $z = 1$, $z = 2$ et $z = 3$. Si l'on porte alors la pente en chaque point de la courbe en fonction de pA , les différents points obtenus se placent sur une courbe, donnant le nombre moyen d'agent chélatant fixé par atome métallique, en fonction de pA . On obtient ainsi une nouvelle courbe de formation que nous avons représentée figure 46. Les trois paliers pour

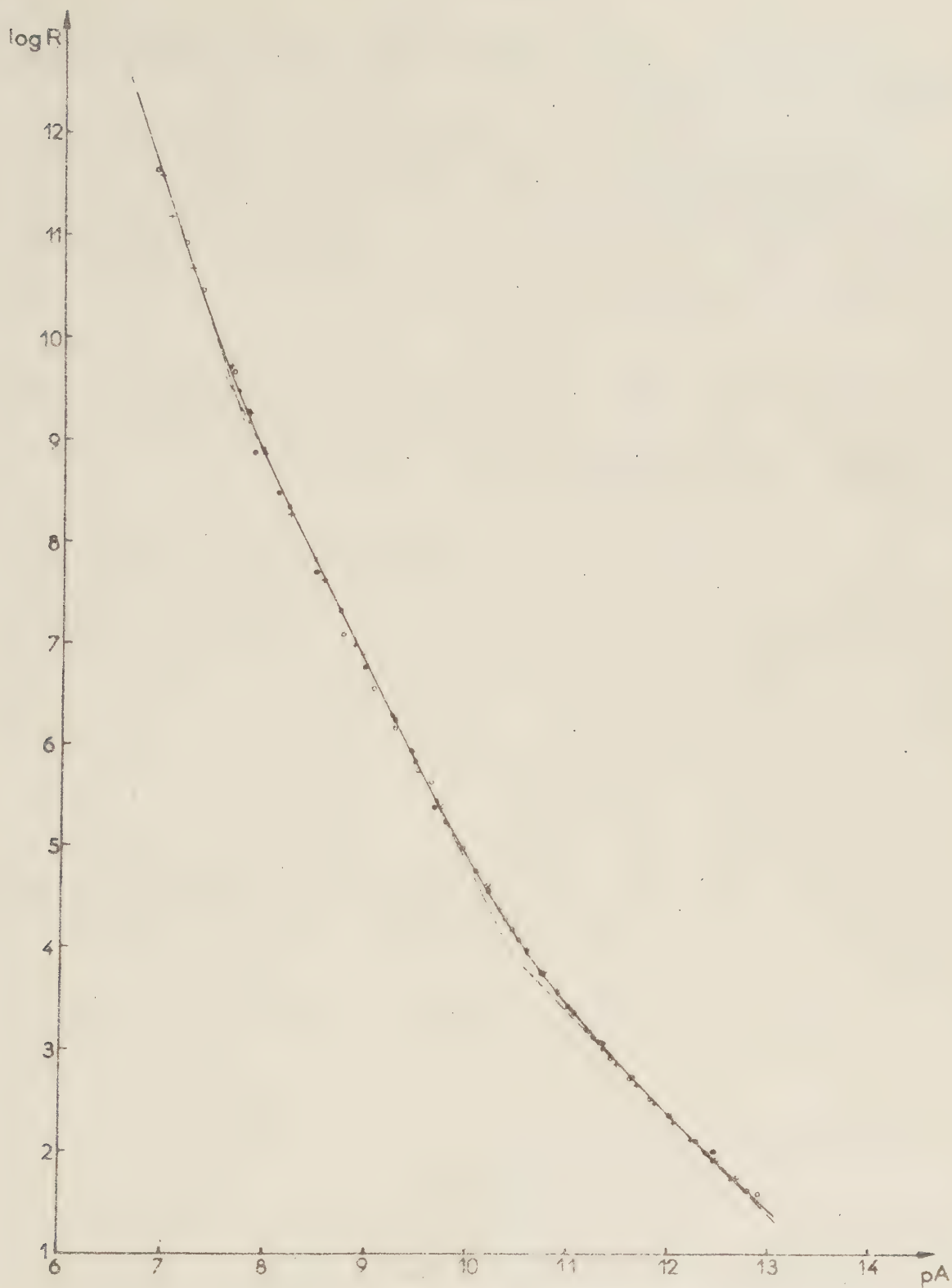


Figure 45.

$\bar{n} = 1$, $\bar{n} = 2$ et $\bar{n} = 3$ révèlent bien la formation successive des trois complexes FeA , FeA_2 et FeA_3 .

D'autre part, le fait que pour tous ces mélanges ou l'agent chélatant est en excès suffisant, les points représentatifs de $\log R$ se situent sur la même courbe, permet de conclure que les autres membres de l'équation 58, c'est-à-dire $y\text{pH}$, $\log x$ et $(x-1)\log \text{Fe}^{3+}$, sont nuls; en d'autres termes, $y = 0$ et $x = 1$, donc les complexes formés ne sont ni hydrolysés, ni polymérisés.

Par contre, pour les solutions correspondant à des mélanges où l'acide sulfosalicylique est en faible excès, les points deviennent rapidement aberrants, ce qui résulte très vraisemblablement des phénomènes d'hydrolyse et en tous cas l'instabilité des potentiels ne permet plus de tirer de renseignements intéressants de ces courbes.

Si nous considérons alors les résultats ainsi obtenus pour les gros excès en agent chélatant, la reproductibilité des mesures nous permet de continuer les calculs de PERRIN et de déterminer alors la constante des trois complexes FeA , FeA_2 et FeA_3 . En effet, l'intersection des trois tangentes à la courbe 45, de pente respective 1, 2 et 3, avec l'axe des pA à $\log R = 0$ doit donner les constantes β de chacun des complexes. Nous trouvons ainsi :

$$\log \beta_1 = 14,35 ; \quad \log \beta_2 = 12,40 ; \quad \log \beta_3 = 10,80$$

Remarque importante. - Les constantes β_1 , β_2 , β_3 de PERRIN ainsi trouvées sont en fait, dans notre cas particulier, les constantes de stabilité partielles k_1 , k_2 et k_3 de la méthode de BJERRUM (égalités 22, p. 19).

En effet, PERRIN (118) définit la constante β_{xyz} par l'équation

$$\beta_{xyz} = \frac{[\text{Fe}_x(\text{OH})_y\text{A}_z][\text{H}^+]^y}{[\text{Fe}^{3+}]^x [\text{A}]^z} \quad (\text{équation 48})$$

Cette constante apparaît comme le rapport de la constante de stabilité du complexe Fe_xA_z à la constante d'hydrolyse de ce complexe. On peut en effet écrire d'après les notations de SILLEN (18)



$$\text{avec } K_n = \frac{[\text{Fe}_x \text{A}_z]}{[\text{Fe}]^x [\text{A}]^z}$$



$$\text{avec } \frac{1}{K^H} = \frac{[\text{Fe}_x(\text{OH})_y \text{A}_z] [\text{H}^+]^y}{[\text{Fe}_x \text{A}_z]}$$

$$\text{d'où } \beta_{xyz} = K_n / K^H$$

La constante β_{xyz} n'est donc ni une constante de stabilité, ni une constante d'hydrolyse.

Mais dans notre cas,

$y = 0$, $x = 1$ et $z = 1, 2$ et 3

$$\beta_z = \frac{[\text{Fe} \text{A}_z]}{[\text{Fe}] [\text{A}]^z}$$

et β_z est bien la constante partielle k_n de BJERRUM.

On peut donc écrire :

$$\log k_1 = 14,35$$

$$\log k_2 = 12,40$$

$$\log k_3 = 10,80$$

Ces valeurs sont difficilement comparables avec les autres données de la littérature, car les auteurs (2)(151) ont calculé les constantes d'équilibre variables avec le pH.

V. 1.2.4. - CONCLUSION DE L'ETUDE POTENTIOMETRIQUE DU SULFOSALICYLATE DE FER.

Les trois méthodes potentiométriques que nous avons appliquées successivement à l'examen des complexes de l'acide sulfosalicylique et des ions ferriques se sont mutuellement complétées et nous ont permis de nous

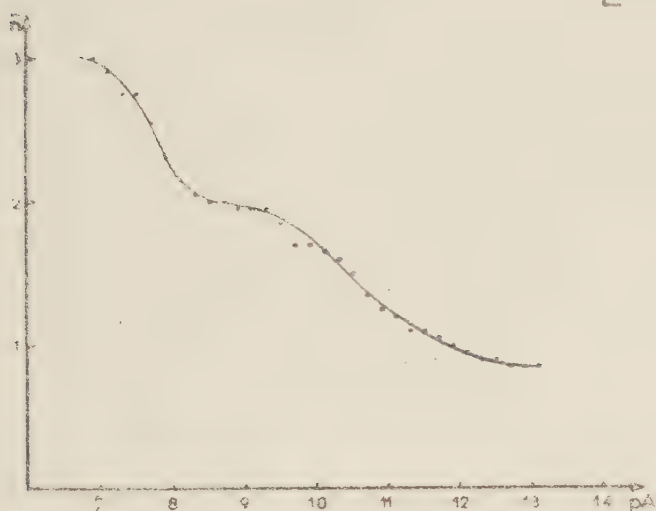


Figure 46.

faire une idée assez précise et assez complète sur ce problème qu'une abondante littérature n'avait pas encore totalement élucidé.

La méthode de CHABEREK n'a pas été très fructueuse. Les deux et trois équivalents de base consommés aux points d'équivalence ne sont pas incompatibles avec la formation de complexes FeA_2 et FeA_3 , ou avec celle de complexes hydroxylés suivant les excès, ou les défauts, d'agent chélatant engagés.

La méthode de BJERRUM, sans fournir des résultats aussi précis que dans les cas simples, nous a permis, d'après l'allure des courbes de formation tracées dans différentes conditions, de déterminer les zones de pH et les excès minima d'agent chélatant nécessaires pour faire apparaître les complexes non hydroxylés : FeA , FeA_2 , FeA_3 . Néanmoins si nous avons été en mesure d'attribuer aux phénomènes d'hydrolyse les perturbations apportées aux courbes de formation il n'était guère possible d'utiliser ces dernières pour calculer les constantes de stabilité des complexes.

Grâce à la possibilité de déterminer directement la concentration du cation ferrique libre, nous avons pu, en appliquant la méthode de AGREN-PERRIN, retrouver l'existence des trois complexes successifs signalés lorsque l'excès d'agent chélatant est suffisant et démontrer que dans ce cas l'hydrolyse est supplantée par la chélation. Les excellentes valeurs que nous possédons grâce aux mesures précises de pH et de $[\text{Fe}^{3+}]$ que nous pouvions faire sur ces solutions, nous ont en outre permis de déterminer les constantes de stabilité des trois complexes, valeurs que nous considérons comme plus sûres que celles indiquées jusqu'à présent dans la littérature.

TABLeAU XXXVII

pH	NH ₄ OH	mV	log R	pA	pH	NH ₄ OH	mV	log R	pA
1,604	0	437,6	1,72	12,62	3,086	2,980	292,0	4,20	10,45
1,704	0,470	427,2	1,90	12,44	3,220	3,220	278,8	4,40	10,30
1,827	0,970	414,5	2,10	12,21	3,424	3,100	257,0	4,77	10,08
1,923	1,300	404,5	2,28	12,05	3,776	3,160	219,0	5,42	9,73
2,04	1,620	393,0	2,47	11,86	4,054	3,190	187,0	5,96	9,42
2,15	1,880	382,2	2,68	11,68	4,618	3,225	122,0	7,00	8,85
2,285	2,130	369,5	2,87	11,47	4,930	3,260	87,0	7,65	8,54
2,384	2,290	360,0	3,02	11,33	5,260	3,300	48,8	8,29	8,21
2,486	2,440	350,0	3,20	11,19	5,507	3,330	14,0	8,88	7,96
2,610	2,610	338,0	3,40	11,03	5,66	3,370	-9,0	9,28	7,81
2,733	2,730	326,5	3,60	10,88	5,758	3,40	-23,2	9,50	7,70
2,840	2,820	316,4	3,78	10,73	5,85	3,43	-37,0	9,75	7,62
2,972	2,910	303,2	4,00	10,58	6,22	3,52	-90,0	10,70	7,24

$$\left[\text{H}_2\text{A}^- \right] = 10 \cdot 10^{-3}$$

$$\left[\text{Fe}^{3+} \right] = 10^{-3}$$

Rapport 10.

$$\left[\text{Fe}^{2+} \right] = 10^{-4}$$

$$\mu = 1 \text{ (NH}_4\text{NO}_3\text{)}$$

TABLEAU XXXVIII.

NH ₄ OH	pH	mV	log R	pA
.0	1,370	438,1	1,72	12,76
1,060	1,526	421,2	2,00	12,45
1,91	1,686	405,0	2,29	12,13
2,60	1,854	387,2	2,58	11,85
3,05	1,984	374,3	2,79	11,66
3,52	2,150	358,2	3,07	11,37
3,96	2,334	340,1	3,36	11,11
4,43	2,522	320,8	3,70	10,84
4,70	2,798	291,8	4,18	10,58
4,82	2,940	276,3	4,43	10,24
5,00	3,246	243,4	5,00	9,97
5,08	3,45	221,0	5,40	9,64
5,16	3,937	166,0	6,31	9,23
5,20	4,198	138,0	6,78	8,97
5,24	4,704	83,4	7,71	8,47
5,28	5,056	47,0	8,32	8,11
5,30	5,30	14,0	8,88	7,87
5,34	5,54	-25,0	9,53	7,63
5,37	5,690	-55,0	10,05	7,47
5,40	5,846	-80,0	10,50	7,31
5,43	5,970	-104,0	10,90	7,20

Rapport 20.

$$[\text{Fe}^{3+}] = 10^{-3}$$

$$[\text{Fe}^{2+}] = 10^{-4}$$

$$[\text{H}_2\text{A}^-] = 20 \cdot 10^{-3}$$

$$\mu = 1 (\text{NH}_4\text{NO}_3)$$

TABLEAU XXXIX.

NH ₄ OH	pH	mV	log R	pA
0	1,260	443,9	1,61	12,78
1,90	1,475	422,0	1,98	12,38
3,23	1,684	400,0	2,36	12,01
4,24	1,890	378,0	2,73	11,64
5,00	2,080	357,7	3,08	11,31
5,66	2,284	335,9	3,43	10,99
6,16	2,471	315,0	3,79	10,73
6,61	2,691	291,0	4,20	10,44
6,92	2,895	268,0	4,57	10,19
7,13	3,110	243,0	5,00	9,94
7,29	3,340	216,4	5,46	9,68
7,38	3,55	192,0	5,85	9,46
7,44	3,740	169,0	6,27	9,26
7,51	4,064	131,0	6,93	8,93
7,54	4,28	106,0	7,34	8,71
7,57	4,533	76,0	7,85	8,45
7,60	4,785	46,0	8,36	8,20
7,635	5,042	11,7	8,93	7,94
7,665	5,184	-9,5	9,30	7,80
7,70	5,32	-32,0	9,68	7,66
7,76	5,632	-79,0	10,48	7,34
7,79	5,815	-107,0	10,95	7,18
7,85	6,076	-149,5	11,65	6,90

Rapport 30.

$$[\text{Fe}^{3+}] = 10^{-3}$$

$$[\text{H}_2\text{A}^-] = 30 \cdot 10^{-3}$$

$$[\text{Fe}^{2+}] = 10^{-4}$$

$$\mu = 1 (\text{NH}_4\text{NO}_3)$$

TABLEAU XL.

NH ₄ OH	pH	mV	log R	pA	NH ₄ OH	pH	mV	log R	pA
0	1,090	444,6	1,58	12,89	10,00	2,483	296,6	4,09	10,50
1,54	1,202	436,1	1,75	12,69	10,34	2,592	284,0	4,30	10,36
2,89	1,322	425,5	1,92	12,48	10,71	2,724	268,6	4,64	10,19
3,77	1,407	416,3	2,10	12,28	10,95	2,826	256,5	4,77	10,06
5,00	1,552	401,0	2,35	12,01	11,20	2,956	241,0	5,02	9,90
5,78	1,660	389,7	2,52	11,81	11,38	3,080	227,0	5,26	9,76
6,54	1,773	377,5	2,72	11,61	11,53	3,204	211,7	5,65	9,62
7,20	1,883	365,5	2,92	11,41	11,65	3,325	198,5	5,77	9,48
7,78	1,986	354,0	3,12	11,24	11,81	3,542	173,8	6,18	9,25
8,42	2,11	340,0	3,28	11,05	11,90	3,74	151,6	6,56	9,04
8,93	2,218	327,0	3,58	10,88	11,99	4,028	121,0	7,10	8,74
9,36	2,315	316,0	3,76	10,74	12,05	4,360	86,0	7,67	8,40
9,79	2,426	303,5	3,97	10,58	12,08	4,55	67,0	8,00	8,22
					12,15	4,76	48,0	8,31	8,00

$$[\text{H}_2\text{A}^{2-}] = 50 \cdot 10^{-3}$$

$$\mu = 1 \text{ (NH}_4\text{NO}_3\text{)}$$

$$[\text{Fe}^{3+}] = 10^{-3}$$

$$[\text{Fe}^{2+}] = 10^{-4}$$

Rapport 50.

V. 1.3. - SULFOSALICYLATE DE TITANE.

C'est bien parce qu'il était logique de s'attendre à ce que le titane tripositif se comportât, vis-à-vis de l'acide sulfosalicylique, de façon très analogue au fer tripositif, que nous avons jugé utile de reprendre l'étude de ce dernier. Non seulement les chélates doivent être du même type dans les deux cas mais les phénomènes d'hydrolyse doivent intervenir aussi bien dans le cas du titane que dans celui du fer puisque FLECHTER (113) a trouvé une constante d'hydrolyse de $10^{-11,8}$ pour la formation de l'espèce $TiOH^{2+}$, valeur très voisine de la constante $10^{-11,6}$ qui correspond à la formation de l'espèce $FeOH^{2+}$.

La figure 47 reproduit les courbes de neutralisation par la soude, de l'acide sulfosalicylique seul (courbe (2)) et des mélanges acide sulfosalicylique, titane (courbe (1)). Cette dernière présente deux points d'équivalence A et B ; tandis que le point de neutralisation de l'acide sulfosalicylique (de même acidité initiale) est désigné par C. Quels que soient les rapports choisis d'agent chélatant/métal, les écarts entre C et A correspondent toujours à deux équivalents de base et ceux entre C et B à trois équivalents de base par atome de titane.

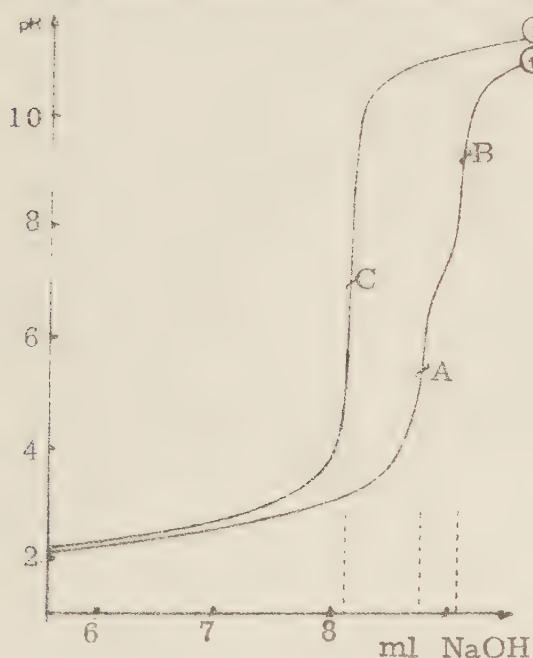


Figure 47.

On observe d'autre part, que la solution de chélate, jaune orangé au début, vire graduellement au rouge intense puis, à partir de A, en même temps que se manifeste l'effet tampon, la teinte passe par la couleur lie de vin pour devenir franchement violette en B.

Enfin, nous notons que ces courbes ne sont régulières que si on les enregistre au potentiographe ; lorsqu'on effectue par contre les mesures point par point, on constate, comme dans le cas du fer, que les valeurs du pH ne sont stables qu'en milieu très acide pour de faibles excès d'agent chélatant et qu'il faut un excès de l'ordre de 6 pour que l'on puisse effectuer des mesures au delà de pH 4.

Ces observations faites qui confirment l'analogie entre Ti et Fe,



Figure 48.

nous avons appliqué, à ce système, la méthode de BJERRUM en utilisant un ensemble de courbes de neutralisation déterminées pour les rapports ASS/Ti égaux à 1, 2, 4, 6, 9,5 et 14,5. Les résultats consignés dans les tableaux XLI à XLVI ont permis de tracer les six courbes de formation de la figure 48.

Ces courbes de formation appellent les remarques suivantes :

- d'une part aucun palier ne se manifeste pour $\bar{n} = 1$ tandis qu'aux valeurs 2 et 3, trois courbes au moins présentent des points d'inflexion nets ;

- d'autre part les courbes relatives aux rapports ASS/Ti de 1 et 2 deviennent rapidement aberrantes lorsque $\bar{n}$ augmente brusquement sans que pA varie sensiblement ; ces points correspondent d'ailleurs à une zone de pH où les mesures commencent à devenir fluctuantes ;

- enfin, les courbes de formation subissent une translation vers les pA décroissants lorsque les excès d'agent chélatant augmentent.

Ces observations rappellent beaucoup celles que nous avons faites dans le cas du sulfosalicylate de fer et il faut noter une analogie très nette

entre les deux faisceaux de courbes de formation (Figures 42 et 48). Nous remarquerons pourtant que dans le cas du fer, les trois premières courbes correspondant aux rapports 2, 3 et 4, présentent un ralentissement à $\bar{n} = 1$ et qu'à partir de cette valeur l'hydrolyse modifie leur allure de façon anormale.

Au contraire, dans le cas du titane, les courbes relatives aux faibles rapports 1 et 2 ne présentent aucun ralentissement vers $\bar{n} = 1$, mais deviennent aussi anormales au delà de cette valeur.

La méthode de EJERRUM ne met donc manifestement en évidence que les deux chélates TiA_2 et TiA_3 . Le complexe TiA que révélera la spectrophotométrie de façon indubitable mais en milieu très acide, n'apparaît sur aucune de nos courbes de formation.

Enfin, les chélates de Ti semblent beaucoup moins sensibles à l'hydrolyse que ceux du fer car il suffit d'avoir 6 ASS/Ti pour former TiA_3 alors qu'il fallait 20 ASS/Fe pour faire apparaître FeA_3 .

REMARQUE. -

Il était évidemment très tentant d'appliquer au titane la méthode d'AGREN-FERRIN qui nous avait donné des résultats quantitatifs et précis dans le cas du fer. Celle-ci impliquait que l'on pût déterminer directement dans les solutions la concentration en Ti^{3+} libre. Toutes nos tentatives pour réaliser cette mesure se sont malheureusement avérées infructueuses.

TABLEAU XLI.

pH	Na . 10 ³	(Na+H-E)10 ³	$\bar{n}$	pA
2,60	11,25	8,76	0,25	11,52
2,80	13,50	9,08	0,43	11,39
3,00	14,95	10,95	0,57	11,27
3,10	15,45	11,24	0,62	11,21
3,20	15,90	11,53	0,67	11,16
3,30	16,22	11,72	0,70	11,10
3,40	16,53	11,93	0,74	11,05
3,50	16,80	12,12	0,78	11,02
3,60	17,05	12,30	0,82	10,99
3,70	17,29	12,49	0,86	10,10
3,80	17,49	12,65	0,89	11,02
3,90	17,70	12,83	0,93	11,13
4,00	17,87	12,97	0,96	11,28

Rapport 1. - $T_{Ti} = 4,38.10^{-3}$ E = 5.10⁻³

$T_{H_2A} = 4,38.10^{-3}$
 $\mu = 1$ (K I)

TABLEAU XLII.

pH	Na . 10 ³	(Na+H-E)10 ³	$\bar{n}$	pA
2,60	18,50	16,012	0,23	11,15
2,80	21,33	17,915	0,45	10,95
3,00	23,18	19,180	0,60	10,76
3,10	23,90	19,69	0,67	10,67
3,20	24,55	20,18	0,74	10,58
3,30	25,12	20,62	0,81	10,49
3,40	25,65	21,05	0,89	10,41
3,50	26,10	21,42	0,95	10,33
3,60	26,50	21,75	1,01	10,25
3,70	26,86	22,06	1,07	10,18
3,80	27,18	22,34	1,13	10,10
3,90	27,45	22,58	1,18	10,03
4,00	27,85	22,95	1,26	9,97
4,20	28,72	23,78	1,44	9,89
4,40	29,28	24,32	1,56	9,79

Rapport 2. - $T_{Ti} = 4,38.10^{-3}$ E = 5.10⁻³

$T_{H_2A} = 8,76.10^{-3}$
 $\mu = 1$ (K I)

TABLEAU XLII.

pH	$[\text{Na}^+].10^3$	$(\text{Na} + \text{H} - \text{E})10^3$	$\bar{n}$	pA
2,80	34,25	24,98	0,06	10,64
3,00	37,75	27,20	0,35	10,44
3,10	39,20	28,15	0,50	10,34
3,20	40,45	28,99	0,64	10,25
3,30	41,55	29,74	0,78	10,16
3,40	42,50	30,40	0,91	10,07
3,50	43,30	30,92	1,00	9,98
3,60	44,00	31,45	1,12	9,89
3,70	44,65	31,92	1,17	9,80
3,80	45,23	32,34	1,32	9,71
3,90	45,72	32,70	1,40	9,63
4,00	46,20	33,06	1,49	9,54
4,20	46,97	33,64	1,64	9,36
4,40	47,51	34,00	1,73	9,17
4,60	47,95	34,36	1,83	8,99
4,80	48,26	34,61	1,89	8,80
5,00	48,50	34,80	1,94	8,62

Rapport 4. - $T_{\text{Ti}} = 3,50.10^{-3}$

$E = 4.10^{-3}$

$T_{\text{H}_2\text{A}} = 14,0.10^{-3}$

$\mu = 1 \text{ (K I)}$

TABLEAU XLIV.

pH	$[\text{Na}^+] \cdot 10^3$	$(\text{Na} + \text{H}-\text{E})10^3$	$\bar{n}$	pA	pH	$[\text{Na}^+] \cdot 10^3$	$(\text{Na} + \text{H}-\text{E})10^3$	$\bar{n}$	pA
3,20	28,75	24,381	0,29		5,60	34,50	29,50	2,06	7,97
3,40	30,20	25,598	0,63	10,05	5,80	34,55	29,55	2,08	7,77
3,60	31,35	26,601	0,94	9,87	6,00	34,67	29,67	2,13	7,58
3,70	31,82	27,020	1,09	9,78	6,20	34,85	29,85	2,22	7,39
3,80	32,23	27,390	1,22	9,69	6,40	35,05	30,05	2,31	7,20
3,90	32,60	27,726	1,35	9,60	6,60	35,23	30,23	2,39	7,01
4,00	32,90	28,00	1,45	9,51	6,80	35,45	30,45	2,49	6,82
4,20	33,30	28,36	1,59	9,32	7,00	35,65	30,65	2,58	6,63
4,40	33,70	28,75	1,74	9,13	7,20	35,85	30,85	2,67	6,35
4,60	33,95	28,99	1,84	8,94	7,40	36,00	31,00	2,74	6,26
4,80	34,18	29,21	1,94	8,75	7,60	36,18	31,18	2,83	6,07
5,00	34,30	29,32	1,98	8,56	7,80	36,30	31,30	2,88	5,88
5,20	34,40	29,42	2,02	8,36	8,00	36,40	31,40	2,93	5,68
5,40	34,45	29,46	2,04	8,16	8,40	36,50	31,50	2,97	5,09

Rapport 6. - $T_{\text{Ti}} = 2,10 \cdot 10^{-3}$

$E = 5 \cdot 10^{-3}$

$T_{\text{H}_2\text{A}} = 12,51 \cdot 10^{-3}$

$\mu = 1 \text{ (KI)}$

TABLEAU XLV.

pH	$[Na^+] \cdot 10^3$	$(Na+H-E)10^3$	$\bar{n}$	pA	pH	$[Na^+] 10^3$	$(Na+H-E)10^3$	$\bar{n}$	pA
3,20	43,00	40,63	0,46		5,60	49,46	46,46	2,13	6,66
3,40	44,85	42,25	0,83	9,82	5,80	49,60	46,60	2,19	6,47
3,60	46,22	43,47	1,16	8,64	6,00	49,78	46,78	2,27	6,27
3,70	46,76	43,96	1,30	8,53	6,20	50,00	47,00	2,37	6,08
3,80	47,19	44,32	1,40	8,43	6,40	50,32	47,32	2,52	5,86
3,90	47,56	44,69	1,52	8,34	6,60	50,55	47,55	2,62	5,69
4,00	47,89	44,99	1,61	8,24	6,80	50,76	47,76	2,72	5,50
4,20	48,35	45,35	1,73	8,04	7,00	50,97	47,97	2,81	5,30
4,40	48,67	45,67	1,83	7,85	7,20	51,12	48,12	2,88	5,11
4,60	48,88	45,88	1,90	7,65	7,40	51,22	48,22	2,91	4,91
4,80	49,05	46,05	1,97	7,45	7,60	51,28	48,28	2,92	4,71
5,00	49,15	46,15	2,00	7,26	7,80	51,32	48,32	2,97	4,51
5,20	49,20	46,20	2,02	7,06	8,00	51,38	48,38	3,00	4,32
5,40	49,32	46,32	2,07	6,86					

Rapport 9,5. - $T_{Ti} = 2,21 \cdot 10^{-3}$

$E = 3 \cdot 10^{-3}$

$T_{H_2A} = 20,86 \cdot 10^{-3}$

$\mu = (KI)$

TABLEAU XLVI.

pH	$[\text{Na}^+] \cdot 10^3$	$(\text{Na}+\text{H}-\text{E})10^3$	$\bar{n}$	pA
3,20	41,05	39,68	0,10	
3,40	42,80	41,20	0,54	9,80
3,60	44,13	42,38	0,95	9,60
3,70	44,63	42,83	1,12	9,51
3,80	45,03	43,19	1,25	9,41
3,90	45,38	43,51	1,38	9,31
4,00	45,65	43,75	1,46	9,21
4,20	46,10	44,16	1,66	9,02
4,40	46,40	44,40	1,75	8,82
4,60	46,60	44,60	1,84	8,62
4,80	46,75	44,75	1,91	8,42
5,00	46,85	44,85	1,96	8,22
5,20	46,93	44,93	2,00	8,02
5,40	47,00	45,00	2,03	7,82

pH	$[\text{Na}^+] \cdot 10^3$	$(\text{Na}+\text{H}-\text{E})10^3$	$\bar{n}$	pA
5,60	47,10	45,10	2,10	7,63
5,80	47,19	45,19	2,15	7,43
6,00	47,35	45,35	2,25	7,23
6,20	47,51	45,51	2,35	7,04
6,40	47,68	45,68	2,46	6,84
6,60	47,82	45,82	2,55	6,65
6,80	47,95	45,95	2,63	6,45
7,00	48,10	46,10	2,72	6,25
7,20	48,22	46,22	2,80	6,06
7,40	48,30	46,30	2,85	5,86
7,60	48,36	46,36	2,86	5,66
7,80	48,40	46,40	2,88	5,46
8,00	48,42	46,42	2,90	5,26
8,60	48,46	46,46	2,95	4,86

Rapport 14,5. - $T_{\text{Ti}} = 1,475 \cdot 10^{-3}$ $T = 2,10^{-3}$ $T_{\text{H}_2\text{A}} = 20,875 \cdot 10^{-3}$ $\mu = 1 \text{ (KI)}$

V. 2. - ETUDE SPECTROPHOTOMETRIQUE
DES SULFOSALICYLATES DE
 Fe^{3+} et Ti^{3+}

L'étude potentiométrique précédente sur les sulfosalicylates de fer et de titane ayant laissé un certain doute sur ce qui se passe lorsque l'excès d'agent chélatant est faible, nous avons envisagé une investigation spectrophotométrique des complexes formés qui fort heureusement se présentent sous des teintes très différentes.

V. 2.1. - SULFOSALICYLATE DE FER.

Le sulfosalicylate de fer a déjà été maintes fois étudié par voie spectrophotométrique et nous n'avons pas cru devoir reprendre l'ensemble de ces travaux. Rappelons simplement que la méthode des variations continues de JOE, appliquée au complexe ferrique en milieu acide (complexe violet) montre que le composé répond à la formule FeA ; lorsqu'on augmente le pH le composé violet évolue vers le rouge, puis vers le jaune en milieu très alcalin et il apparaît sur l'ensemble du spectre deux points isosbestiques à $549 \text{ m}\mu$ et $459 \text{ m}\mu$ où les deux espèces FeA et FeA_2 puis FeA_2 et FeA_3 présentent un coefficient d'extinction identique.

Nous avons effectivement retrouvé ces résultats en nous plaçant dans les conditions indiquées par les auteurs, c'est-à-dire lorsque la proportion d'agent chélatant est cinquante fois supérieure à celle de l'ion ferrique (VAREILLE (151)).

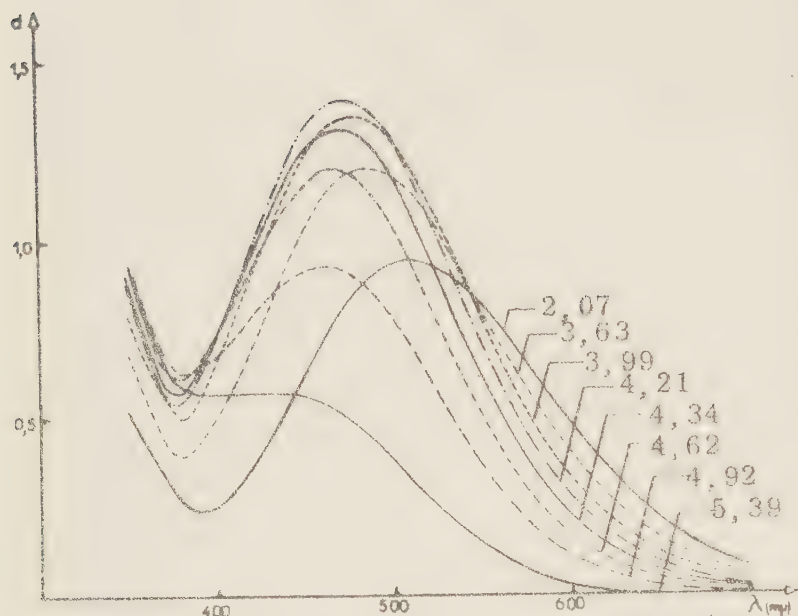


Figure 49.

Mais il en va tout autrement lorsque l'excès d'acide sulfosalicylique est nettement plus faible. C'est ainsi que les spectres des sulfosalicylates en fonction du pH pour le rapport agent chélatant/métal égal à trois se présentent sous l'aspect des courbes de la figure 49 ; les concentrations des réactifs étant respectivement :

$$\begin{aligned} [\text{Fe}^{3+}] &= 10^{-3} \\ [\text{H}_2\text{A}^-] &= 3 \cdot 10^{-3} \end{aligned}$$

On observe un point isosbestique à 544. mμ pour les trois spectres correspondant aux solutions de pH 2,07;

3,63 et 3,99. A partir de pH = 4,21, les spectres présentent un maximum à une longueur d'onde sensiblement constante (470 mμ) mais ils ne passent plus par le point isosbestique. En outre, la densité optique correspondant au maximum décroît au fur et à mesure que le pH augmente. Il faut d'ailleurs noter qu'au delà de pH 5,39 toutes les solutions précipitent et les spectres n'ont alors plus grande signification.

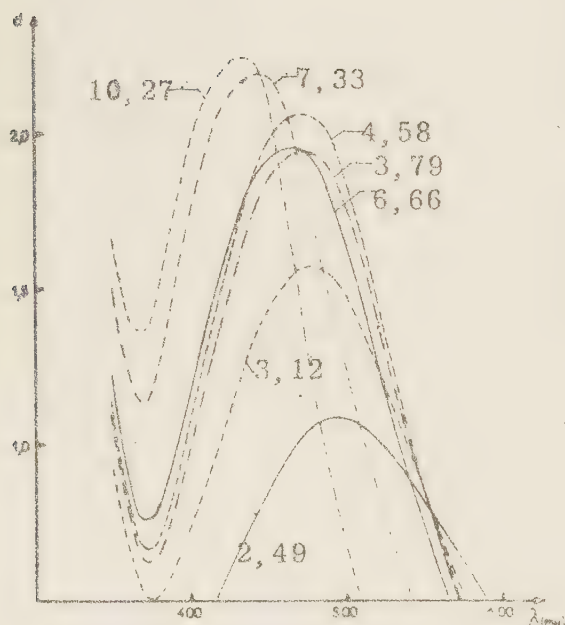


Figure 50.

On peut donc conclure qu'entre pH 2,07 et pH 4 les deux complexes FeA et FeA_2 sont en équilibre. A partir de pH = 4, le composé rouge FeA_2 , au lieu de s'enrichir en agent chélatant pour donner FeA_3 subit au contraire une hydrolyse d'autant plus importante que le pH augmente, et en conséquence le spectre présente un maximum d'absorption à peu près fixe (470 mμ) mais dont l'intensité

diminue au fur et à mesure que la concentration en FeA_2 diminue.

Nous avons alors fait croître le rapport agent chélatant : ion ferrique et nous avons constaté qu'il fallait que ce dernier atteigne au moins 20 pour observer l'apparition du deuxième point isosbestique assez mal défini à 470 $\text{m}\mu$ (Fig. 50). Pour cette proportion de réactifs, les spectres présentent le premier point isosbestique à 544 $\text{m}\mu$ entre pH 2,49 et 4,58. Il faut noter également qu'un spectre enregistré à pH 10,27 ne passe plus par le point isosbestique à 470 $\text{m}\mu$, ce qui tendrait à montrer que le composé FeA_3 subirait lui aussi une hydrolyse lorsque le pH est très élevé.

Ces résultats sont en parfait accord avec ceux des méthodes potentiométriques. On vérifie bien ce fait qu'il faut au moins un excès d'acide sulfosalicylique de l'ordre de 20 pour qu'apparaisse l'espèce FeA_3 ; en dessous, le composé FeA_2 subit immédiatement une hydrolyse avec déplacement régulier de l'équilibre en faveur du composé hydrolysé peu soluble.

A son tour, le composé FeA_3 lui-même sera hydrolysé lorsque le pH deviendra très élevé.

V. 2.2. - SULFOSALICYLATE DE TITANE TRIPOSITIF.

Nous avons déjà rappelé, au cours du premier chapitre, que l'absorption du sulfosalicylate de titane avait été mentionnée par PESHKOVA (119) qui signale la présence d'un point isosbestique entre les spectres des sulfosalicylates de Ti^{3+} et Ti^{4+} .

Nous avons vérifié les conclusions de cet auteur en soumettant une solution de sulfosalicylate de Ti^{3+} à une oxydation graduelle par barbotage d'oxygène (spectres de la figure 51).

La solution, primitivement jaune orangée donnant le spectre (1), devient jaune **paille** après une oxydation prolongée et conduit au spectre (6). Le maximum à 415 $\text{m}\mu$ du spectre (1) évolue rapidement vers des densités optiques importantes et disparaît complètement pour les spectres (5) et (6) où le sulfosalicylate de Ti^{IV} présente des coefficients d'extinction très élevés. En outre, nous localisons un point isosbestique A à 480 $\text{m}\mu$ pour les formes oxydée et réduite du complexe. Nous avons également observé un déplacement systématique de ce point vers les plus grandes longueurs d'onde lorsque le pH varie.

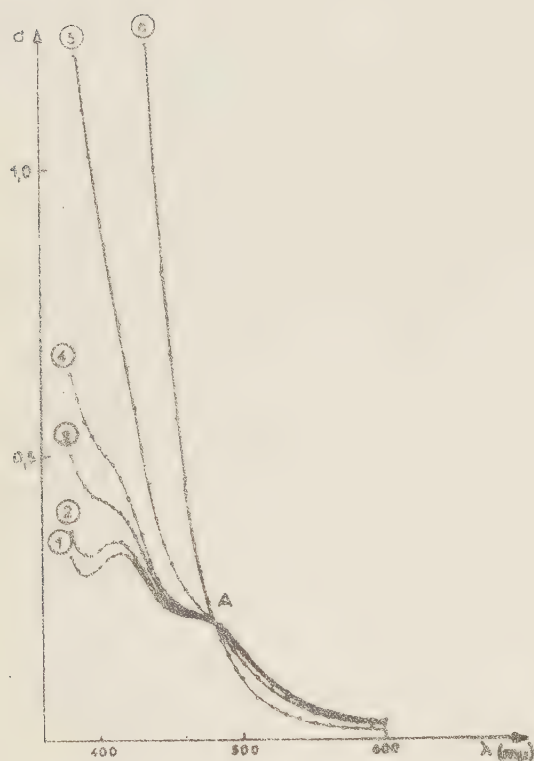


Figure 51.



Figure 52.

Ces observations nous ont incité à redoubler de précaution pour éviter de faire disparaître, par oxydation, la bande à 415 mμ caractéristique du sulfosalicylate de Ti^{III} . C'est pourquoi, nous avons dû faire nos mesures spectrophotométriques en déposant une goutte d'amalgame de Zn sur le fond de la cuve spectrophotométrique pour opérer une réduction préalable, lorsque le spectre manifestait une absorption inattendue à 415 mμ. Nous étions sûr alors que le spectre donné correspondait bien à celui du sulfosalicylate de Ti^{3+} , le peu de zinc complexé par l'acide sulfosalicylique ne perturbant pas l'absorption.

La variation de l'absorption du complexe en fonction du pH est illustrée par la figure 52 où les quatre spectres présentés correspondent à une solution contenant $1,67 \cdot 10^{-3}$ mole de Ti^{3+} et $2 \cdot 10^{-2}$ mole d'acide sulfosalicylique à des pH respectifs de 1,45 ; 2,07 ; 3,24 et 11. Les trois spectres tracés en milieu acide présentent un maximum situé respectivement à 417 ; 417 et 450 mμ et un épaulement vers 465 mμ qui se transforme en un maximum à 477 mμ à pH 3,24. Le spectre des solutions très alcalines ne présente plus qu'un maximum à 478 mμ.

L'examen de ces spectres montre que les maxima et épaulements se déplacent vers les plus grandes longueurs d'onde lorsque le pH augmente.

Nous pouvons penser qu'à pH 1,45 et 2,07 l'espèce jaune est la même, et qu'à pH = 11 nous sommes en présence d'une autre espèce colorée : violette ; à un pH intermédiaire, 3,24, les deux espèces existeraient simultanément. Pour déterminer la formule du premier complexe, nous avons utilisé la méthode des variations continues de JOB.

V. 2.2.1. - APPLICATION DE LA METHODE DE JOB AU SULFOSALICYLATE de Ti^{3+}

D'après les conclusions du paragraphe précédent, il convenait d'appliquer la méthode de JOB en milieu très acide ($pH < 2$) pour être sûr de travailler sur un complexe bien défini. Pour cela, nous avons préparé une solution d'acide sulfosalicylique de même acidité que celle du Ti^{3+} en tenant compte de l'acidité initiale amenée par le groupement $-SO_3H$ de l'agent chélatant. La solution de titane étant 0,2 M en HCl et $2,89 \cdot 10^{-2}$ M en Ti^{3+} et la solution d'agent chélatant étant $2,86 \cdot 10^{-1}$ M en acide sulfosalicylique, nous avons dilué 10 fois cette dernière solution en ajoutant $0,2 - 0,00286 = 0,19714$ N mole d'acide chlorhydrique.

En fin de compte, nous avons réalisé des mélanges des deux solutions suivantes :

Solution d'acide sulfosalicylique : $2,86 \cdot 10^{-2}$ M ($[HCl] = 0,2$ M)

Solution de titane tripositif : $2,89 \cdot 10^{-2}$ M ($[HCl] = 0,2$ M)

et nous avons pu vérifier que les pH de nos solutions étaient constants ($pH = 1,52$). Le tableau XLVII résume les résultats obtenus qui ont servi à tracer la figure 53. La droite représente l'absorption très faible due au titane qui n'apporte qu'une légère erreur sur la mesure des densités optiques; nous en avons cependant tenu compte.

Les courbes ① et ② établies pour deux longueurs d'onde, 416 mμ et 460 mμ, montrent que le complexe formé est TiA et que c'est bien la même espèce qui absorbe à 417 et 460 mμ.

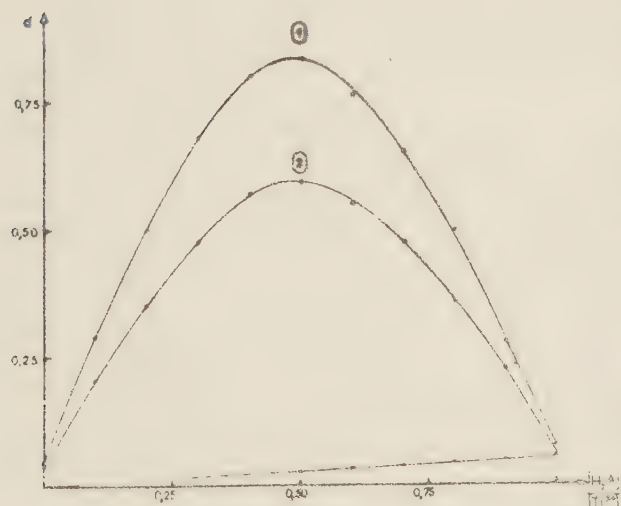


Figure 53.

Ainsi, le premier complexe qui se forme en milieu acide comporte une molécule

d'acide sulfosalicylique pour un ion métallique (Fe^{3+} ou Ti^{3+}), résultats démontrés par FOLEY-ANDERSON (53), AGREN (2) et par VAREILLE (151), par application de la méthode de JOB au système fer-acide sulfosalicylique.

TABLEAU XLVII.

Solutions	ml Ti^{3+}	Ti^{3+}	ml H_2A	H_2A	d_{416}	d_{460}
1	0	0	10	$5,5 \cdot 10^{-3}$	0,045	0,035
2	1	$5,8 \cdot 10^{-4}$	9	$4,95 \cdot 10^{-3}$	0,290	0,205
3	2	$1,16 \cdot 10^{-3}$	8	$4,40 \cdot 10^{-3}$	0,500	0,350
4	3	$1,74 \cdot 10^{-3}$	7	$3,85 \cdot 10^{-3}$	0,680	0,475
5	4	$2,32 \cdot 10^{-3}$	6	$3,30 \cdot 10^{-3}$	0,800	0,570
6	5	$2,90 \cdot 10^{-3}$	5	$2,75 \cdot 10^{-3}$	0,835	0,595
7	6	$3,48 \cdot 10^{-3}$	4	$2,20 \cdot 10^{-3}$	0,765	0,550
8	7	$4,06 \cdot 10^{-3}$	3	$1,65 \cdot 10^{-3}$	0,655	0,475
9	8	$4,64 \cdot 10^{-3}$	2	$1,10 \cdot 10^{-3}$	0,500	0,360
10	9	$5,22 \cdot 10^{-3}$	1	$5,5 \cdot 10^{-4}$	0,280	0,225
11	10	$5,8 \cdot 10^{-3}$	0	0	0,055	0,075

V. 2.2.2. - CONCLUSION SUR L'ETUDE SPECTROPHOTOMETRIQUE DU SULFOSALICYLATE DE Ti^{3+} .

Si par potentiométrie, on avait mis en évidence l'existence de deux complexes TiA_2 et TiA_3 , sans laisser soupçonner la présence d'un composé TiA en milieu acide, la méthode des variations continues de JOB montre au contraire que ce dernier composé existe à coup sûr. Il peut paraître anormal que les deux techniques de mesure ne conduisent pas à des conclusions identiques mais il faut remarquer que le composé TiA n'a pu être mis en évidence qu'à un pH très acide ($\text{pH} = 1,52$) domaine dans lequel, nous n'avons pas de résultats potentiométriques. Remarquons en outre, que la méthode de JOB a été appliquée sur deux bandes caractéristiques de l'espèce formée à $\text{pH} = 1,52$ et les résultats illustrés par la figure 53 ne peuvent laisser aucun doute sur l'existence du composé TiA .

D'autre part, l'absence de point isosbestique entre les différents spectres des complexes TiA , TiA_2 et TiA_3 ne permet pas une discrimination aussi facile que dans le cas du fer, entre les complexes successifs proposés et d'autres espèces hydroxylées plus complexes. On observe seulement un déplacement régulier des maxima avec augmentation de la densité optique. Il faut donc se limiter aux résultats obtenus par potentiométrie pour tirer des conclusions sur les espèces formées en milieu plus alcalin, le seul apport de la méthode spectrophotométrique étant de caractériser le complexe TiA .

V. 3. - ETUDE POLAROGRAPHIQUE DU SULFOSALICYLATE DE Ti^{3+}

Nous avons signalé au premier chapitre tout le parti que l'on pouvait tirer de la méthode polarographique lorsque le processus d'échange d'électrons à l'électrode à goutte était réversible. L'application de cette technique au picolate de titane s'était heurtée à l'irréversibilité du système. Par contre, dans le cas du sulfosalicylate, nous allons montrer que l'exploitation de vagues réversibles nous a conduit à d'intéressants résultats.

V. 3.1. - ETUDE DE LA REVERSIBILITE DU SYSTEME Ti^{III}/Ti^{IV} EN MILIEU SULFOSALICYLIQUE.

Les trois polarogrammes représentés sur la figure 54 correspondent à des solutions renfermant des quantités variables de Ti^{III} et Ti^{IV} en présence d'acide sulfosalicylique à la même concentration pour les trois courbes. La vague (1) est relative à une solution ne contenant que du Ti^{III} , la vague (3), que du Ti^{IV} et la vague (2) un mélange des deux formes de titane. Ces trois courbes montrent de façon claire que le système est réversible car la vague composite (2) présente un potentiel de

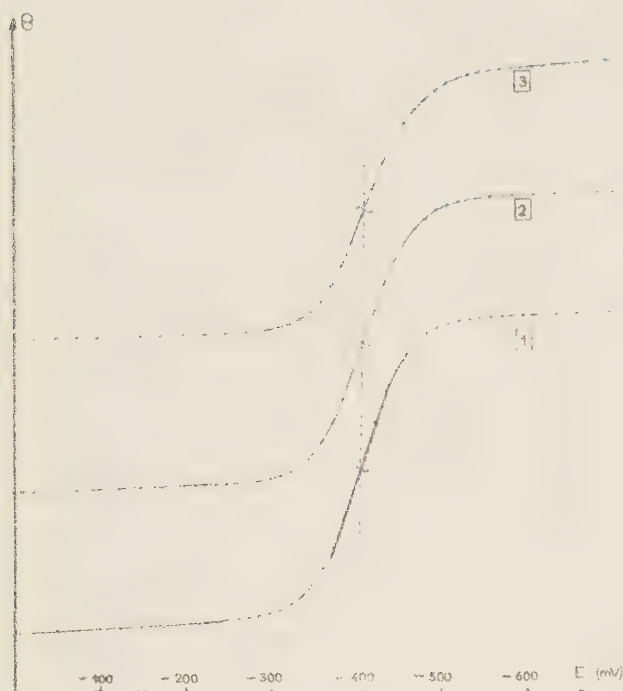


Figure 54.



Figure 55.

demi-vague analogue à celui des vagues de réduction cathodique (3) et d'oxydation anodique (1).

Nous avons vérifié encore cette réversibilité en appliquant la méthode de TOMES consistant à tracer la droite $\log i/i_d - i$ en fonction de E pour différentes solutions correspondant à des mélanges variables de Ti^{III} et d'acide sulfosalicylique dont les concentrations sont indiquées dans le tableau XLVIII.

Les résultats obtenus sont concrétisés par les cinq droites parallèles de la figure 55 ; elles se déplacent régulièrement vers les potentiels plus positifs et leurs pentes de 0,060 sont très voisines de la valeur théorique, 0,0591, correspondant à l'échange d'un électron.

Ainsi le système $Ti^{III}-Ti^{IV}$ se révèle réversible en milieu sulfosalicylique et on peut alors envisager l'application de la méthode de LINGANE à la détermination des formules des sulfosalicylates de Ti^{III} et de Ti^{IV} .

V. 3.2. - APPLICATION DE LA METHODE DE LINGAN.

En remarquant que si l'on trace le polarogramme d'une solution de sulfosalicylate de Ti^{3+} ou celui du sulfosalicylate de Ti^{IV} , on doit obtenir des résultats identiques du fait de la réversibilité, nous avons pu alors nous affranchir des difficultés de manipulation à l'abri de l'air en faisant toutes nos mesures sur le sulfosalicylate de Ti^{IV} obtenu par oxydation complète, suivie au polarographe, de la solution de sulfosalicylate de Ti^{III} .

Nous avons préparé alors onze solutions, ayant pour concentrations : $1,66 \cdot 10^{-3}$ M de Ti^{IV} , $2,02 \cdot 10^{-2}$ M d'acide sulfosalicylique et 10^{-1} M en KCl, et dont les pH étaient échelonnés entre 1,54 et 3,11.

En portant le potentiel de demi-vague $E_{1/2}$ en fonction de $-\log [A^{3-}]$ calculé à partir du pH d'après la relation :

$$[A^{3-}] = T_{H_2A} - \frac{k_{2a} k_{3a}}{[H^+]^2 + k_{2a}[H^+] + k_{2a} k_{3a}}$$



Figure 56.

nous avons obtenu deux droites se coupant au point R (Fig. 56 et tableau XLIX). Le segment de droite A R a une pente de 0,056 correspondant dans l'équation de KOLTHOFF (89 bis) à $p - q = 1$ tandis que le deuxième segment R B, présente une pente de 0,077 très éloignée des valeurs théoriques 0,056 ($p - q = 1$) ou 0,102 ($p - q = 2$). Dans ce domaine il semble que le pH intervienne. Aussi avons nous repris une étude analogue à pH constant dans cette région.

Pour fixer le pH, sans utiliser un mélange tampon pouvant complexer le titane, nous avons opéré de la façon suivante :

- dans un bécher de 150 ml, on versait 3 ml de Ti^{3+} + x ml d'acide sulfosalicylique. Puis au volume x + 3 ml,

on ajoutait du chlorure de potassium cristallisé en quantité calculée pour réaliser une solution 0,1 M en KCl. On versait alors une solution 0,1 M de KCl jusqu'à atteindre 60 ml environ. On plongeait ensuite les deux électrodes (verre et calomel) dans ce milieu pour suivre la variation du pH amené, par addition de soude, jusqu'à pH 2,79. A cette valeur la solution était versée dans un ballon de 100 ml et l'on complétait au trait de jauge en rinçant bien électrode et bécher avec une solution 0,1 M en KCl. Nous avons alors obtenu quatre solutions dont les pH ne varient que d'un centième d'unité. La droite C D (Figure 56) représente les résultats obtenus en portant $E_{1/2}$ en fonction de $\log [A^{3-}]$ à partir des polarogrammes de ces quatre solutions correspondant aux concentrations indiquées dans le tableau L.

Ce segment de droite C D (Fig. 56) est parallèle au segment A R; il présente donc la même pente 0,060 correspondant encore à $p - q = 1$, dans l'équation de KOLTHOFF.

V. 3.3. - CONCLUSIONS.

Ces résultats conduisent aux conclusions suivantes :

- dans l'intervalle de pH où la droite $E_{1/2} = f(\log [A^{3-}])$ a une pente de 0,060 (c'est-à-dire $1,54 < \text{pH} < 2,13$), le processus de décharge est indépendant du pH et correspond à l'échange de un électron. Or, dans ce domaine de pH, SOMMER (134)(135) montre que le sulfosalicylate de Ti^{IV} répond à la formule TiA_2 ce qui conduit, d'après $p - q = 1$, à la formule TiA pour le sulfosalicylate de Ti^{3+} . Ce résultat confirme celui obtenu par la méthode de JOB. De plus PECSOK et MAVERICK (115) montrent que Ti^{IV} , en milieu d'éthylènediaminetétracétique (Y) conduit à l'espèce TiY en milieu acide. Pour des pH plus élevés ils constatent que $E_{1/2}$ dépend à la fois de $[Y^{4-}]$ et du pH. Ils en concluent que l'influence du pH ne peut s'expliquer que par la formation de l'espèce hydrolysée TiOY^{2-} . Au delà de $\text{pH} = 2,13$, nous constatons que le pH intervient également dans le déplacement de $E_{1/2}$ du système $\text{Ti}^{\text{III}}/\text{Ti}^{\text{IV}}$ en milieu sulfosalicylique. Nous pouvons, comme PECSOK et MAVERICK, admettre que le complexe de Ti^{IV} est un complexe hydrolysé répondant à la formule TiOA_2^{4-} . Il se formerait suivant l'équation :



Ces résultats confirment les hypothèses avancées dans un article (81) paru au cours de notre travail.

TABLEAU XLVIII.

Droites	$[Ti^{III}]$	$[H_2A^-]$	pH
1	$1,66.10^{-3}$	$5,05.10^{-3}$	1,85
2	$1,66.10^{-3}$	$1,01.10^{-2}$	1,72
3	$1,66.10^{-3}$	$2,02.10^{-2}$	1,55
4	$1,66.10^{-3}$	$3,03.10^{-3}$	1,50
5	$1,66.10^{-3}$	10^{-1}	1,10

$$[KCl] = 10^{-1}$$

TABLEAU XLIX.

pH	$[A^{3-}]$	$\log [A^{3-}]$	$E_{1/2}$
1,54	$1,29.10^{-13}$	-12,89	-0,371
1,60	$1,66.10^{-13}$	-12,78	-0,376
1,62	$1,83.10^{-13}$	-12,74	-0,378
1,81	$4,10.10^{-13}$	-12,39	-0,392
1,96	$7,62.10^{-13}$	-12,12	-0,405
2,01	$9,35.10^{-13}$	-12,03	-0,413
2,13	$1,50.10^{-12}$	-11,82	-0,432
2,16	$1,69.10^{-12}$	-11,77	-0,430
2,54	$1,72.10^{-12}$	-11,18	-0,483
2,70	$1,13.10^{-11}$	-10,88	-0,505
3,11	$3,82.10^{-11}$	-10,42	-0,549

$$[Ti^{IV}] = 1,66.10^{-3}$$

$$[H_2A^-] = 2,02.10^{-2}$$

$$[KCl] = 0,1$$

TABLEAU L.

Solutions	$[Ti^{IV}]$	$[ASS]$	$[A^{3-}]$	$E_{1/2}$	pH
1	$1,66.10^{-3}$	5.10^{-3}	$3,745.10^{-12}$	-0,511	2,79
2	$1,66.10^{-3}$	10^{-2}	$7,49.10^{-12}$	-0,532	2,80
3	$1,66.10^{-3}$	2.10^{-2}	$1,498.10^{-11}$	-0,550	2,79
4	$1,66.10^{-3}$	5.10^{-2}	$2,247.10^{-11}$	-0,557	2,79

Si dans l'intervalle de pH 1,54 à 2,13, tous les polarogrammes ne présentent qu'une seule vague ; par contre, il apparaît à des pH supérieurs une seconde vague d'aspect extrêmement variable tant du point de vue potentiel de demi-vague que du point de vue courant de diffusion. Il semble alors que le phénomène n'est plus réversible et que la transformation d'une des deux espèces en est la cause; D'après l'étude spectrophotométrique de SOMMER (134) (135) le sulfosalicylate de Ti^{IV} serait stable jusqu'à pH 5,3 environ. Il nous semble, pour cette raison, que l'apparition d'une deuxième vague très fluctuante serait à attribuer à un phénomène d'hydrolyse du sulfosalicylate de Ti^{3+} .

CHAPITRE VI.

ETUDE DU COMPLEXE DU Ti^{3+}

AVEC

L'ALDEHYDE SALICYLIQUE.

Complétant notre investigation sur les agents chélatants susceptibles de stabiliser la valence trois du titane, nous avons étudié sommairement l'aldéhyde salicylique car des essais qualitatifs d'orientation nous avaient montré que ce réactif donnait avec l'ion Ti^{3+} une coloration bleue extrêmement intense, qui semblait indiquer une réaction colorée très sensible pour ce cation.

En raison de la faible solubilité dans l'eau de l'aldéhyde salicylique, nous avons été contraint de travailler en milieu hydroalcoolique 10 % en volume et de ce fait redéterminer la constante de dissociation de l'aldéhyde salicylique dans ce milieu. Nous avons ensuite étudié le complexe bleu du titane en milieu acide sans envisager d'étendre ce travail aux ions VO^{2+} et Fe^{3+} qui avaient déjà fait l'objet de quelques publications, notamment les travaux de HERBST et coll. (66), de BROUMAND et SMITH (23) et de AGREN (2) avec l'ion ferrique.

Comme nous avons affaire à un complexe possédant une intense coloration caractéristique, nous pouvions nous limiter à l'utilisation de la spectrophotométrie, nous permettant d'atteindre à la fois la formule et la constante du complexe.

VI. 1. - DETERMINATION DE LA CONSTANTE
DE DISSOCIATION DE L'ALDEHYDE
SALICYLIQUE.

Si la littérature rapporte des valeurs très variables pour la constante de dissociation de l'aldéhyde salicylique (Tableau LII) ceci tient, pour une large part, au fait que les mesures ont été effectuées dans des milieux différents.

TABLEAU LII.

pK	Référence	Méthode	Milieu	Température
9,50	(1)(2)	pot.	50 % dioxanne	25° C
12,20	(3)	pot.	75 % dioxanne	30° C
8,80	(4)	pot.	3 M $NaClO_4$	25° C
8,10	(5)	Spect.	50 % dioxanne	25° C
8,25	(5)	pot.	50 % dioxanne	25° C

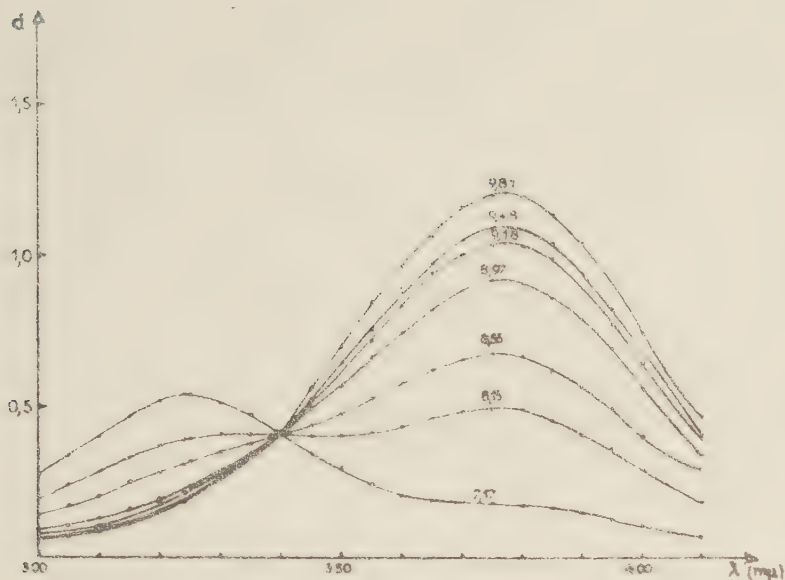


Figure 57.

Ayant choisi un milieu hydroalcoolique limite à 10 %, (proportion suffisante pour solubiliser l'aldéhyde salicylique, mais qui maintient à la solution des caractéristiques électrochimiques assez voisines du milieu aqueux, notamment en ce qui concerne l'échelle de pH), nous avons déterminé la constante de dissociation du groupement phénate par spectrophotométrie.

La figure 57 représente la modification du spectre de l'aldéhyde salicylique lorsque le pH varie de 7,17 à 9,81. Les mélanges tampons utilisés étaient ceux de JORGENSEN (76) (mélanges acide borique-soude) et

la concentration en aldéhyde salicylique était maintenue constante et égale à $2 \cdot 10^{-4}$ M. Il apparaît sur la figure 57 deux bandes intéressantes situées respectivement à 344 mμ et 377 mμ ainsi qu'un point isosbestique à 340 mμ. Nous avons retenu pour nos calculs la bande à 377 mμ nettement plus sensible au pH que l'autre.

Pour calculer la constante de dissociation

$$K_a = \frac{[A^-][H^+]}{[HA]}$$

il faut connaître pour chaque pH la concentration en $[A^-]$. Celle-ci peut être déterminée par spectrophotométrie lorsqu'on connaît le coefficient d'extinction de la forme totalement dissociée A^- . Or, en milieu de soude N/10 (pH = 9,81) on peut admettre que tout l'aldéhyde est sous forme de phénate A^- et la densité optique trouvée (1,22) donne pour valeur approchée du coefficient la valeur

$\epsilon_{A^-} = 6,1 \cdot 10^3$ qui sera utilisée pour calculer les valeurs du tableau LIII résumant l'ensemble des résultats déduits de la figure 57.

En éliminant les valeurs extrêmes 8,34 ; 8,22 et 8,63, on obtient comme valeur moyenne :

$$\underline{\underline{pK_a = 8,51}}$$

VI. 2. -

E T U D E D U

SALICYLALDEHYDATE - TITANE III.

Le spectre du complexe obtenu par action de l'aldéhyde salicylique sur l'ion titane tripositif est représenté sur la figure 58 ; le composé bleu absorbe à $618 \text{ m}\mu$, c'est-à-dire dans une région où chacun des deux autres réactifs est pratiquement transparent.

Il était d'abord indiqué de fixer la composition du complexe, en lui appliquant la méthode de JOB.

VI. 2. 1. - APPLICATION DE LA METHODE DE JOB.

La figure 59 ainsi que le tableau LIV résument les données spectrales relatives à neuf solutions de complexe préparées à partir de solutions équimoléculaires de chacun des deux réactifs.

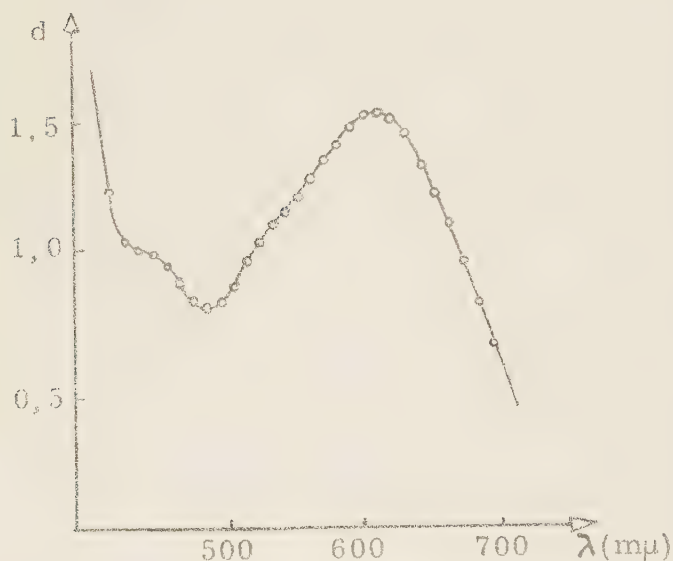


Figure 58.

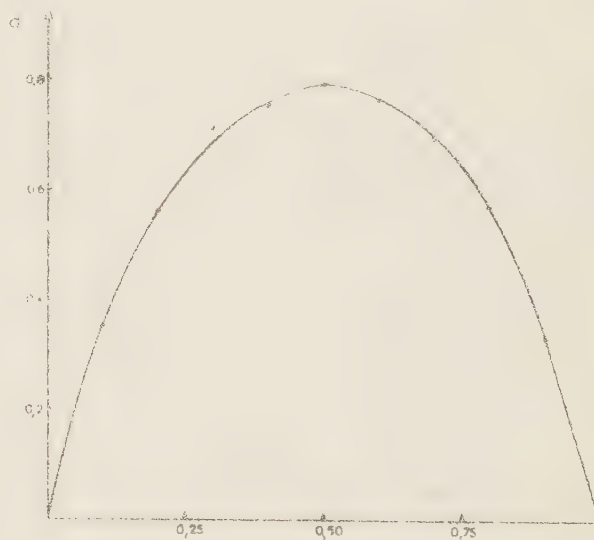
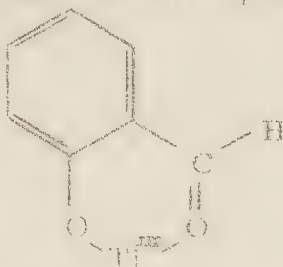


Figure 59.

Puisque c'est le mélange équimoléculaire qui correspond au maximum de densité optique, ceci prouve que le complexe bleu renferme une molécule d'aldéhyde par ion titane. A ce pH = 1,4, le titane ne subit encore aucune hydrolyse et l'on peut bien admettre pour la formule du composé :



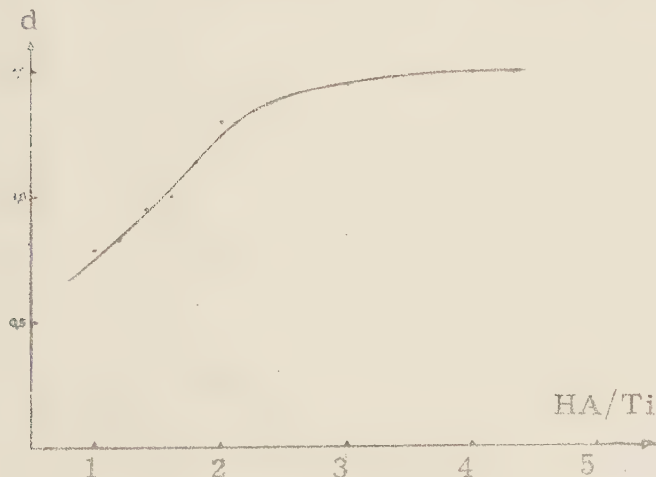
Il sera alors possible de déterminer sa constante de stabilité :

$$K = \frac{[TiA]}{[Ti^{3+}][A^{-}]}$$

par la méthode de KORTUM (voir chapitre I - p. 35).

VI. 2.2. - DETERMINATION DE LA CONSTANCE PAR LA METHODE ===== DE KORTUM, =====

Le principe de la méthode reposant sur la connaissance du coefficient d'extinction moléculaire du complexe, ϵ_{TiA} , nous avons tout d'abord recherché l'excès d'aldéhyde salicyllique suffisant pour complexer entièrement le titane introduit. La courbe représentée sur la figure 60 montre



qu'il faut atteindre un excès d'aldéhyde égal à cinq fois la quantité de titane pour qu'apparaisse un palier de densité optique. Pour cette valeur, nous avons :

$$d = \epsilon_{TiA} [TiA]$$

Avec $[TiA] = T_{Ti} = 3,47 \cdot 10^{-3}$, on obtient $\frac{1}{\epsilon_{TiA}} = 2,23 \cdot 10^{-3}$

valeur approchée de ϵ_{TiA}

Figure 60.

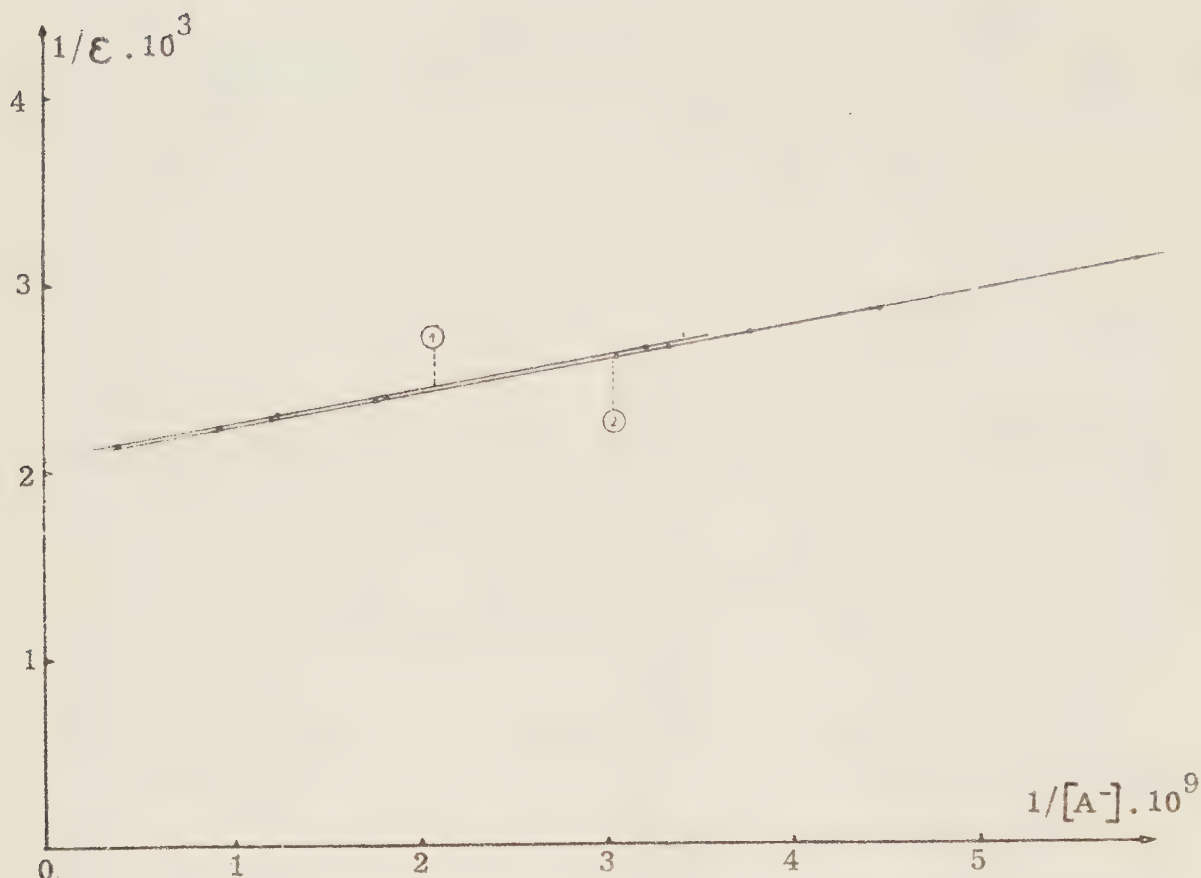


Figure 61.

Les équations de KORTÜM , 74 et 75, dans le cas du salicylaldéhydato-titane III s'écrivent respectivement :

$$\frac{1}{\bar{\epsilon}} = \frac{1}{K [A^-]} = \frac{1}{\epsilon_{TiA}} + \frac{1}{\epsilon_{TiA}}$$

$$[A^-] = \left(T_{HA}' - [TiA] \right) \frac{K_a}{[H^+] + K_a}$$

en remarquant que ϵ_M à la longueur d'onde de 618 mμ est négligeable.

La première partie des calculs effectués pour neuf solutions différentes est résumée dans le tableau LV.

Si l'on porte (Fig. 61) les variations de $\frac{1}{\bar{\epsilon}}$ en fonction de $\frac{1}{[A^-]}$ nous obtenons une portion de droite (n° 1) pour les fortes concentrations en agent complexant. En extrapolant pour $1/[A^-] = 0$, on détermine une nouvelle valeur plus exacte de $1/\epsilon_{TiA} = 2,07.10^{-3}$ au lieu de $2,23.10^{-3}$. La pente de cette droite conduit à une première valeur approchée de $K = 8,6.10^{-11}$.

A l'aide de cette valeur, nous recalculons tous les points de la courbe $1/\bar{\epsilon}$ en fonction de $1/[A^-]$ en tenant compte du fait que

$$[TiA] = d \cdot 2,07.10^{-3} \quad \text{et} \quad 1/\bar{\epsilon} = 2,07.10^{-3} \left[1 + \frac{8,6.10^{-11}}{[A^-]} \right]$$

Les variations de $1/\bar{\epsilon}$ en fonction de $1/[A^-]$ donnent la droite n° 2 (Fig. 61) conduisant par extrapolation à $1/\epsilon_{TiA} = 2,06.10^{-3}$, et

$$\underline{\underline{K = 8,73.10^{-11}}}$$

TABLEAU LIII.

pH	$[H^+]$	d_{377}	$[A^-] \cdot 10^4$	$[HA] \cdot 10^4$	$K \cdot 10^9$	pK
7,47	$3,39.10^{-8}$	0,15	0,24	1,76	4,60	8,34
8,15	$7,08.10^{-8}$	0,36	0,59	1,41	2,92	8,54
8,55	$2,28.10^{-9}$	0,65	1,06	0,94	3,18	8,50
8,97	$1,08.10^{-9}$	0,89	1,46	0,54	2,91	8,53
9,18	$6,61.10^{-10}$	1,02	1,67	0,33	3,34	8,48
9,48	$3,32.10^{-10}$	1,07	1,75	0,25	2,34	8,63
9,81	$1,55.10^{-10}$	1,22	1,95	0,05	6,04	8,22

TABLEAU LIV.

Solutions	$[Ti^{3+}] \cdot 10^4$	$[HA] \cdot 10^4$	d_{318}	pH
1	62,28	6,92	0,33	1,4
2	55,36	13,84	0,57	1,4
3	48,44	20,76	0,69	1,4
4	41,52	27,68	0,76	1,4
5	34,60	34,60	0,79	1,4
6	27,68	41,52	0,75	1,4
7	20,76	48,44	0,71	1,4
8	13,84	55,36	0,56	1,4
9	6,92	62,28	0,35	1,4

TABLEAU LV.

d_{618}	$T_{HA} \cdot 10^3$	$1/\bar{\epsilon} \cdot 10^3$	$[A^-] \cdot 10^{10}$	$1/[A^-] \cdot 10^{-9}$
0,79	3,47	4,39	1,31	7,6
0,83	4,15	4,18	1,77	5,65
0,95	4,86	3,65	2,11	4,75
1,01	5,54	3,42	2,53	3,96
1,14	6,25	3,04	2,85	3,50
1,30	6,94	2,66	3,11	3,22
1,45	10,41	2,40	5,53	1,82
1,50	13,88	2,31	8,12	1,24
1,55	17,38	2,23	10,71	0,93

TABLEAU LVI.

d_{618}	$[TiA] \cdot 10^3$	$[A^-] \cdot 10^{10}$	$K/[A^-] \cdot 10$	$1/[A^-] \cdot 10^{-9}$	$1/\bar{\epsilon} \cdot 10^3$
0,83	1,72	1,87	5,03	5,85	3,11
0,95	1,96	2,23	3,85	4,48	2,86
1,01	2,09	2,65	3,25	3,78	2,74
1,14	2,36	2,99	2,87	3,34	2,66
1,30	2,69	3,27	2,63	3,06	2,61
1,45	3,01	5,69	1,51	1,76	2,38
1,50	3,10	8,30	1,03	1,20	2,28
1,55	3,20	10,91	0,78	0,92	2,23

CHAPITRE VII.

CONCLUSIONS GENERALES.

Un certain nombre de conclusions précises se dégagent des résultats de la présente étude :

D'une part, l'étude infra-rouge du solide ainsi que des solutions organiques et aqueuses, nous a permis d'établir de façon nette que l'acide picolique n'existe pas sous forme d'ion dipolaire comme l'avaient supposé de nombreux auteurs ; ce composé présente au contraire, une liaison hydrogène à l'état solide ; en milieu aqueux, cette liaison est détruite en milieu acide avec formation de la forme protonique et en milieu alcalin du fait de la dissociation du groupement carboxylique

A l'occasion de cet examen, nous avons été amené à établir les spectres infra-rouges de nombreux dérivés des trois isomères de l'acide pyridine 2 carboxylique (chlorhydrates, esters, sels de sodium, chélates métalliques). Nous avons pu ainsi réunir un ensemble de données spectrales qui jusqu'à présent se trouvaient très dispersées, voire inexistantes.

D'autre part, trois chapitres importants furent consacrés à l'étude physico-chimique des chélates du vanadyle du titane(III) et du fer (III) avec l'acide picolique, l'acide sulfosalicylique et l'aldéhyde salicylique.

Cette recherche sur deux valences inférieures (particulièrement oxydables dans le cas du titane III), nous a contraint à adopter des conditions expérimentales très spéciales grâce auxquelles nous avons pu établir quelques résultats originaux que nous résumons dans le tableau LVII.

L'ensemble de ces données a été obtenu par application de méthodes physico-chimiques diverses qui devaient en principe nous apporter des résultats comparables, précis et sûrs. Nous avons en fait constaté que l'utilisation d'une seule méthode ne pouvait nous donner qu'un résultat très partiel, malgré ce caractère de généralité qu'on accorde habituellement aux méthodes décrites dans la littérature.

Ainsi, la seule application de la méthode de BJERRUM aux sulfosalicylates de titane ne révèle que deux complexes TiA_2 et TiA_3 . Mais la méthode de JOB met en évidence le composé TiA en milieu très acide où la méthode de BJERRUM est inopérante. De même, l'utilisation exclusive de la méthode de BJERRUM aux picolates de vanadyle permet seulement

TABLEAU LVII.

Agent chélatant	VO ²⁺	Ti ³⁺	Fe ³⁺
Acide picolique	VOA ₂ (spec. pot.) log K ₂ = 10,7 (spec.) VOA(OH) (pot.)	TiA ₃ (pot.) log K ₃ = 15,36 (pot.) log K ₃ = 15,46 (spec) TiA ₂ (OH) (pot.)	
Acide sulfo-salicylique	VOA (pot.) VOA(OH) (pot.)	TiA (spec)(pot.) log k ₁ 11,5 (pot.) TiA ₂ (pot.) log k ₂ 10 (pot.) TiA ₃ (pot.) log k ₃ 7 (pot.)	FeA (pot.) log k ₁ = 14,35 (pot) FeA ₂ (pot.) log k ₂ = 12,40 (pot) FeA ₃ (pot.) log k ₃ = 10,80 (pot)
Aldéhyde salicylique		TiA (spec.) log K = 10,06 (spec)	

de conclure à la présence du complexe VOA₂ ; le composé VOA(OH) formé ultérieurement ne peut être caractérisé que par la méthode de CHABEREK. C'est donc par l'emploi conjugué de diverses méthodes, se complétant sans s'exclure, que nous avons pu venir à bout des problèmes posés.

L'application de ces dernières nous ont obligé enfin à utiliser des conditions expérimentales très variées, notamment en ce qui concerne les concentrations en ion métallique et en agent chélatant. Leur rapport voisin de la stoechiométrie lors de l'utilisation de la méthode de CHABEREK, a pu prendre toutes les valeurs voulues lorsqu'il s'est agi d'opérer suivant BJERRUM, AGREN-PERRIN ou KORTUM. Il n'y a donc pas lieu d'être surpris si les résultats obtenus furent différents. Ainsi la méthode de CHABEREK, appliquée au sulfosalicylate de fer ou de titane (III) révèle invariablement une consommation de deux, puis de trois OH⁻ par ion métallique laissant supposer que les composés obtenus sont du type MA₂, MA₃, MAOH ou MA₂OH. Le premier complexe MA n'est jamais mis en évidence.

Au contraire la méthode de AGREN-PERRIN permet de lever l'indétermination pour des rapports élevés agent chélatant : ion ferrique et établit de façon nette la formule des trois complexes successifs FeA , FeA_2 et FeA_3 . Pour des rapports voisins de la stoechiométrie, cette méthode met en évidence la compétition entre la chélation par les ions A^{3-} et l'hydrolyse par les ions OH^- . Enfin, la spectrophotométrie et la méthode de BJERRUM confirment ces derniers résultats.

Nous pensons donc avoir démontré qu'il importe d'attacher une importance particulière aux rapports agent chélatant : ion métallique lorsqu'on détermine les formules des complexes.

C'est là une conclusion, qui tout en paraissant très évidente, ne semble pas avoir toujours retenu l'attention des différents auteurs de publications sur les chélates métalliques. Nous citerons le cas du picolate de fer FeA_3 obtenu et isolé de façon indubitable par G. THOMAS(142) qui opérait avec un excès de dix molécules d'acide picolique pour un ion métallique et le composé FeA_2OH caractérisé par ANDEREGG (5) obtenu pour un excès moindre. Signalons également la concordance des résultats que signale la littérature dans le cas des sulfosalicylates de fer qui tous ont été étudiés dans des milieux très riches en acide sulfosalicylique. Or, nous avons montré nous même par spectrophotométrie que la bande caractéristique du troisième complexe FeA_3 n'apparaissait que lorsque la concentration en agent chélatant dépasse de vingt fois celle de l'ion ferrique ; seuls FOLEY-ANDERSON (53) avaient observé déjà l'influence de la concentration en agent chélatant sans toutefois en tirer des conclusions précises.

Enfin, si le rapport agent chélatant : métal présente une importance primordiale pour la caractérisation des espèces formées, il est également déterminant pour le calcul des constantes de stabilité par la méthode de BJERRUM, lorsqu'on prend les valeurs de pA aux demi-valeurs de $\bar{n}$. Nous avons observé en effet que pour tous les systèmes considérés, les courbes de formation de BJERRUM subissaient une translation vers les pA décroissants lorsque le rapport agent chélatant : ion métallique augmentait.

Dans ces conditions, il devient très aléatoire de choisir une courbe particulière pour déterminer les constantes de stabilité. Or la plupart des auteurs mentionnés au cours de ce travail se sont toujours limités à un seul rapport agent chélatant : ion métallique pour calculer la courbe de formation (souvent d'ailleurs le rapport voisin de la stoechiométrie); lorsque les données ainsi publiées ne sont déduites que d'une seule méthode d'investigation, on peut logiquement émettre certaines réserves sur les valeurs ainsi obtenues.

Ces remarques sont spécialement importantes lorsqu'il s'agit des cations métalliques trivalents, présentant la plupart du temps des phénomènes complexes d'hydrolyse qui viennent se superposer au processus de chélation ; la compétition qui s'établit alors entre les ions hydroxyle et les anions chélatants dépend évidemment dans une très large mesure de la proportion de ces derniers.

En résumé, si notre travail laisse encore dans l'ombre quelques points concernant la chélation des ions tripositifs, du moins espérons nous qu'il aura attiré l'attention sur la prudence avec laquelle doivent être appliquées les méthodes physico-chimiques classiques et sur la nécessité des nombreux recoupements qu'imposent la détermination des formules des chélates et de leurs constantes de stabilité.

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) (D.F.) ADAMS, Anal. Chem. 1948, 20, 891.
- (2) (A) AGREN, Acta Chem. Scand. 1954, 8, 266.
- (3) (A) AGREN, Acta Chem. Scand. 1955, 9, 39.
- (4) (A) AGREN, Acta Chem. Scand. 1955, 9, 49.
- (5) (G) ANDEREGG, Helv. Chim. Acta 1960, 43, 1530.
- (6) (M) Von ARDENNE, Angew. Chem. 1941, 54, 144.
- (7) (C.V.) BANKS, (J.H.) PATTERSON, J. Am. Chem. Soc. 1951, 73, 3062.
- (8) (C.V.) BANKS, (R.S.) SINGH, J. Am. Chem. Soc. 1959, 81, 6159.
- (9) (J.) BARKSDALE, "Titanium" The Ronald Company N.Y. (1949) p. 81
- (10) (G.M.) BARROW, J. Am. Chem. Soc. 1956, 78, 5802.
 ibid. 1958, 80, 86.
- (11) (L.J.) BELLAMY, "The Infrared Spectra of Complex Molecules"
 METHUEN et Co. Ltd. London (1958) p. 163.
- (12) (J.) BELLANATO, (J.R.) BARCELLO, Anales real. Soc. Espan. fis. y.
 quim. Madrid 1956, 52 B, 469.
- (13) (H.E.) BENT, (C.L.) FRENCH, J. Am. Chem. Soc. 1941, 63, 568.
- (14) (L.) BERGMANN, (M) FRENK, (P.), SINDEL, Nuovo Cimento 1955, N° 3,
 Suppl. Vol. 2 - Serie X - p. 820.
- (15) (P.K.) BHATTACHARYA, (S.N.) BANERJEE, J. Sci. Ind. Res. 1961,
 20 B, 131.
- (16) (J.) BJERRUM, Thèse Doctorat Copenhague (1941).
- (17) (J.) BJERRUM, "Metal Ammine Formation in Aqueous Solution",
 F. Haase and Son, Copenhague (1941).
- (18) (J.) BJERRUM, (G.) SCHWARZENBACH, (L.G.) SILLEN, "Stability
 Constants". The Chemical Society (London) Part. I
 (1957), p. 56.
- (19) (G.) BLACK, (E) DEPP, (B.B.) CORSON, J. Org. Chem. 1949, 14, 14-21.
- (20) (M.) PLUMER, (I.M.) KOLTHOFF, Experientia 1952, 8, 138.
- (21) (M.) BOBTELSKY, (C.) HEITNER, Bull. Soc. Chim. France 1952, 938.
- (22) (L.G.) BONNER, (R.) HOFSTADER, J. Chem. Phys. 1938, 6, 531.
- (23) (H.) BROUMAND, (J.H.) SMITH, J. Am. Chem. Soc. 1952, 74, 1013.
- (24) (W.) BRÜGEL, "Einführung in der Ultrarotspektroskopie", D. STEIN-
 KOPFF, Darmstadt (1957), p. 229.
- (25) (V.) CAGLIOSI, (G.) SARTORI, Gazz. Chim. Ital. 1936, 66, 741.
- (26) (M.) CALVIN, (N.C.) MELCHIOR, J. Am. Chem. Soc. 1948, 70, 3270.
- (27) (M.) CALVIN, (K.W.) WILSON, J. Am. Chem. Soc. 1945, 67, 2003.
- (28) (C.G.) CANNON, (G.B.B.) SUTHERLAND, Spectrochimica Acta, 1951,
 4, 373.
- (29) (N.H.) CANTWELL, (E.V.) BROWN, J. Am. Chem. Soc. 1952, 74, 5967.

- (30) (M.) SECCALDI, (M.) GOLDMAN, (E.) ROTH, Colloquium Spectroscopicum Internationale VI - Amsterdam (1956)
p. 623 - Pergamon Press.
- (31) (S.) CHABEREK, (R.C.) COURTNEY, (A.E.) MARTELL, J. Am. Chem. Soc. 1953, 75, 2185.
- (32) (S.) CHABEREK, (R.L.) GUSTAFSON, (R.C.) COURTNEY, (A.E.) MARTELL, J. Am. Chem. Soc. 1959, 81, 515.
- (33) (S.) CHABEREK, (A.E.) MARTELL, "Organic Sequestering Agents". N.Y. John Wiley and Sons (1958), p. 38.
- (34) (S.) CHABEREK, (A.E.) MARTELL, J. Am. Chem. Soc. 1952, 74, 5052.
- (34 bis) (S.) CHABEREK, (A.E.) MARTELL, J. Am. Chem. Soc. 1954, 76, 215.
- (35) (B.N.) CHAKRAWARTI, Naturwissen 1958, 45, 286.
- (36) (I.C.) COLLETER, Thèse - Bordeaux (1958), Ann. Chim. (Paris) 1960, 415.
- (37) () COOK, () CHURCH, J. Phys. Chem. 1958, 61, 458.
- (38) (L.) CORRSIN, (E.I.) FAX, (R.C.) LORD, J. Chem. Phys. 1953, 21, 1170.
- (39) (R.C.) COURTNEY, (S.) CHABEREK, (A.E.) MARTELL, J. Am. Chem. Soc. 1959, 81, 519.
- (40) (C.E.) CROUTHAMEL, (H.V.) MEEK, (D.S.) MARTIN, (C.V.) BANKS, J. Am. Chem. Soc. 1949, 71, 3031.
- (41) (H.W.) DODGEN, (G.K.) ROLLEFSON, J. Am. Chem. Soc. 1949, 71, 2600.
- (42) (F.) DOUVILLE, (C.) DUVAL, (J.) LECOMTE, Bull. Soc. Chim. France, 1942, 9, 548.
- (43) (L.P.) DUCRET, Thèse PARIS (1951).
- (44) (C.) DUVAL, (H.) GERLING, (J.) LECOMTE, Rec. Trav. Chim. 1950, 69, 391.
- (45) (C.) DUVAL, (J.) LECOMTE, (F.) DOUVILLE, Ann. Physique 1942, 17, 5.
- (46) (J.T.) EDSALL, J. Chem. Phys. 1936, 4, 1
ibid. 1937, 5, 225, 508.
- (47) (J.T.) EDSALL, (H.) SCHEINBERG, J. Chem. Phys. 1940, 8, 520.
- (48) (G.) EHRLICH, J. Am. Chem. Soc. 1954, 76, 5263.
- (49) (C.) ENGLER, Ber. 1894, 27, 1784.
- (50) (R.F.) EVANS, (E.F.) HERINGTON, (W.) KYNASTON, Trans. Faraday Soc. 1953, 49, 1284.
- (51) (L.F.) FIESER, "Experiments in Organic Chemistry". D.C. Heath and Co. (London) 2^o edition (1941), p. 368.
- (52) (M. St. C.) FLETT, J. Chem. Soc. 1951, 962.
- (53) (R.T.) FOLEY, (R.C.) ANDERSON, J. Am. Chem. Soc. 1948, 70, 1195.
- (54) (R.T.) FOLEY, (R.C.) ANDERSON, J. Am. Chem. Soc. 1949, 71, 909.
- (55) (R.T.) FOLEY, (R.C.) ANDERSON, J. Am. Chem. Soc. 1950, 72, 5609.
- (56) (T.C.) FRANKLIN, (H.V.) SEKLEMIAN, "The Chemistry of the Lower Valences of Titanium". W.A.D.C. Technical Report 58-349 - Astia Document No. AD 155.694.

- (57) (H.) FREISER, (W.L.) GLOWACKI, J. Am. Chem. Soc. 1948, 70, 2575.
(58) (R.C.) GORE, (R.B.) BARNES, (E.) PETERSEN, Anal. Chem. 1949, 21, 382.
(59) (H.W.) GREEN, (H.K.) TONG, J. Am. Chem. Soc. 1956, 78, 4896.
(60) (A.) GUTBIER, (B.) OTTENSTEIN, (E.) LEUTHEUSSER, Z. anorg. Allg. Chem. 1927, 162, 87.
(61) (D.) HADZI, (N.) SHEPPARD, Proc. Roy. Soc. 1953, A216, 247.
(61bis) (D.) HADZI, Vestnik. Sloven. Kemi. drusrta 1958, 5, 21.
(62) (L.P.) HAMMETT, "Physical Organic Chemistry", Mc. Graw Hill Book Co. Inc. N.Y., (1940) - Chapitre VII.
(63) (H.) HARTMANN, (H.L.) SCHLÄFFER, Z. Physik. Chem. 1951, 197, 116.
(64) (H.) HARTMANN, (H.L.) SCHLÄFFER, (H.) HANSEN, Z. Physik. Chem. 1956, 284, 153.
(65) (A.) HEYDWEILLER, Z. anorg. Allg. Chem. (1915), 91, 66.
(66) (R.L.) HERBST, (R.H.) CLOSE, (F.S.) MAZZACUA, (R.F.) DWYER, J. Am. Chem. Soc. 1952, 74, 269.
(67) (E.B.) HUGUES, (H.H.G.) JELLINEK, (B.A.) AMBROSE, J. Phys. Colloid Chem., 1949, 53, 414.
(68) (H.) IRVING, (H.S.) ROSSOTTI, J. Chem. Soc. 1953, 3397.
(69) (H.) IRVING, (R.J.P.) WILLIAMS, Nature 1948, 162, 766.
(70) (K.) ITO, (H.J.) BERNSTEIN, Canad. J. Chem. 1956, 34, 170.
(71) IVANITSKAYA, NANOASHVILI, Trudy Inst. Khim. im. P.G. Melikishvili Akad. Nauk. Gruzin SSR. 1957, 13, 119.
(72) (H.H.) JAFFE, J. Am. Chem. Soc. 1955, 77, 4445.
(73) (H.H.G.) JELLINEK, (J.R.) URWIN, J. Phys. Chem. 1954, 58, 168.
(74) (P.) JOB, Ann. Chim. (Paris) 1928, 9, 113.
(75) (G.) JONES, (W.A.) RAY, J. Am. Chem. Soc. 1944, 66, 1571.
(76) (H.) JORGENSEN, "Théorie, Mesure et Application du pH". Dunod, Paris (1938).
(77) (M.) KALOUSEK, Coll. Czechoslov. Chem. Comms. 1939, 11, 592.
(78) (R.M.) KEEFER, J. Am. Chem. Soc. 1946, 68, 2329.
(79) (M.) KENNARD, (C.R.) JOHNSON, Proc. Trans. Texas Acad. Sci. 1944, 27, 45.
(80) (G.) KORTÜM; "Kolorimetrie, Photometrie und Spektrometrie" Springer Verlag, Berlin - Göttingen - Heidelberg (1955, p. 34)
(81) KUAN PAN, ZUI FENG LIN, KAI TEE SHIEH, J. Chinese Chem. Soc. 1958, 5, 20.
(82) (S.) LACROIX, (M.) LABALADE, Anal. Chim; Acta 1950, 4, 68.
(83) (H.A.) LAITINEN, (E.I.) ONSTOTT, (J.C.) BAILAR, J. Am. Chem. Soc. 1949, 71, 1550.
(84) (J.) LECOMTE, Rev. Optique 1949, 28, 353.
(85) (J.) LEFEBVRE, J. Chim. Phys. 1957, 54, 553, 581, 601.
(86) (A.) LEIFER (E.R.) LIPPINCOTT, J. Am. Chem. Soc. 1957, 79, 5098.
(87) (D.G.) LEISS, (B.C.) CURRAN, J. Am. Chem. Soc. 1945, 67, 79.

- (88) (R.) LEVINE, (J.K.) SNEED, J. Am. Chem. Soc. 1951, 73, 5614.
- (89) (J.J.) LINGANE, Chem. Rev. 1941, 29, 1.
(I.M.) KOLTHOFF, (J.J.) LINGANE, "Polarography", Interscience Publ. New York (1952), p. 211.
- (90) (J.J.) LINGANE, (J.H.) KENNEDY, Anal. Chim. Acta 1956, 15, 294.
- (91) (E.A.) LONG, (F.S.) MURFIN, (J.L.) HALES, (W.) KYNASTON,
Trans. Faraday Soc. 1957, 53, 1171.
- (92) (P.O.) LUMME, Ann. Acad. Sci. Fenn. 1958, A II, 68.
- (93) (P.O.) LUMME, Suomen Kemistil 1957, B 30, 5.
- (94) (P.O.) LUMME, Suomen Kemistil 1957, B 30, 168.
- (95) (P.O.) LUMME, Suomen Kemistil 1957, B 30, 204.
- (96) (L.E.) MALEY, (D.P.) MELLOR, Aust. Res. J. of Sci. 1949, 2 A, 92.
- (97) (L.E.) MALEY, (D.P.) MELLOR, Nature 1948, 161, 436.
- (98) (A.) MARTELL, (M. CALVIN, "Chemistry of the Metal Chelate compounds", Prentice Hall, New York (1952), p.156.
- (99) (R.P.) MARTIN, (R.A.) PÂRIS, Bull. Soc. Chim. France 1963, 570.
- (100) (B.N.) MATTOO, Z. Physik Chem., Frankfurt 1957, 13, 316.
- (101) (B.N.) MATTOO, Z. Physik Chem., Frankfurt 1958, 16, 64.
- (102) (L.) MEILER, Keram. Zeitsch. 1959, 11, 117.
- (103) (L.) MEITES, J. Am. Chem. Soc. 1950, 72, 1785.
- (104) (R.M.) MILBURN, J. Am. Chem. Soc. 1954, 76, 2064.
- (105) (I.C.) MOROZOV, (G.M.) TOPTUIGINA, Zh. Neorg. Khim. 1957, 2, 1629.
- (106) (E.) MUNOZ-MENA, (E.) JIMENEZ-NUNEZ, Ciencia (Mex.) 1954, 14, 156.
- (107) (R.) NÄSÄNEN, (T.) HEIKKILÄ, Suomen Kemistil 1959, 32, 73.
- (108) (R.) NÄSÄNEN, (K.) PAAKKOLA, Suomen Kemistil 1961, 34, 19.
- (109) (L.) NEWMAN, (D.N.) HUME, J. Am. Chem. Soc. 1957, 79, 4571.
- (110) (A.) OKAC, YIN TIN JAO, III^o Conf. Anal. Chem. Pralia (1959)
- (111) (G.) PATSCHEKE, (W.) SCHALLER, Z. anorg. allg. Chem. 1938 235, 257.
- (112) (R.L.) PECSOK, J. Am. Chem. Soc. 1951, 73, 1304.
- (113) (R.L.) PECSOK, (A.N.) FLECHTER, Inorg. Chem. 1962, 1, 155.
- (114) (R.L.) PECSOK, (R.S.) JUVET, J. Am. Chem. Soc. 1953, 75, 1202.
- (115) (R.L.) PECSOK, (E.F.) MAVERICK, J. Am. Chem. Soc. 1954, 76, 358.
- (116) (D.D.) PERRIN, Nature 1958, 182, 141.
- (117) (D.D.) PERRIN, Australian J. Chem. 1958, 11, 612.
- (118) (D.D.) PERRIN, J. Chem. Soc. 1959, 1710.
- (119) (B.M.) PESHKOVA, KIM KHEN RAK, Vest. Moskov. Univ., Ser. Mat. Mekh Astr. Fiz. Khim. 1958, 13, 187.
- (120) (P.) PFEIFFER, Z. anorg. Chem. 1901, 29, 107,
1907, 56, 261.
- (121) (A.) PFLUGMACHER, (H.J.) CARDUCK, (M.) ZUCKETTO, Naturwissensch. 1958, 45, 490.
- (122) (J.P.) PHILIPPS, (W.H.) HUBER, (J.W.) CHUNG, (L.L.) MERRIT,
J. Am. Chem. Soc. 1951, 73, 630.
- (123) (J.A.) RAHM, Anal. Chem. 1952, 24, 1832.
- (124) (F.J.C.) ROSSOTTI, (H. S) ROSSOTTI, Acta Chem. Scand. 1955, 9, 1177.

- (125) (F. J. C.) ROSSOTTI, (H. S.) ROSSOTTI, "The Determination of stability Constants" Mc Graw Hill, Book Co., Inc. (1961).
- (126) (U.) SCHIEDT, (H.) REINWEIN, Z. Naturforsch 1952, 7b, 270.
- (127) (W. C.) SCHUMB, (R. F.) SUNDSTRÖM, J. Am. Chem. Soc. 1953, 55, 596.
- (128) (G.) SCHWARZENBACH, (H.) ACKERMANN, Helv. Chim. Acta 1948, 31, 1029.
- (129) (G.) SCHWARZENBACH, (R.) GUT, (G.) ANDEREGG, Hel. Chim. Acta 1954, 37, 937.
- (130) (G.) SCHWARZENBACH, (J.) HELLER, Helv. Chim. Acta 1951, 34, 576.
- (131) (G.) SCHWARZENBACH, (J.) SANDERA, Hel. Chim. Acta 1953, 36, 1089.
- (132) (L. G.) SILLEN, J. Inorg. Nucle. Chem. 1958, 8, 176.
- (133) (L. G.) SILLEN, Acta Chem. Scand. 1954, 8, 1607, 1626.
ibid. 1956, 10, 476.
- (134) (L.) SOMMER, Anal. Chim. Acta 1956, 15, 345.
- (135) (L.) SOMMER, Chem. Listy 1956, 50, 1702.
- (136) (L.) SOMMER, Collec. Czechoslov. Chem. Commun. 1957, 22, 453.
- (137) (M.) v. STACKELBERG, (H.) v. FREHOLD, Z. Elektrochem. 1940, 46, 120.
- (138) (H. P.) STEPHENSON, (H.) SPONNER, J. Am. Chem. Soc. 1957, 79, 2050.
- (139) (M. M.) STIMSON, (M. J.) O'DONNELL, J. Am. Chem. Soc. 1952, 74, 1805.
- (140) (J. C.) SULLIVAN, (J. C.) HINDMAN, J. Am. Chem. Soc. 1952, 74, 6091.
- (141) (A.) THIEL, (O.) PETER, Z. anal. Chem. 1935, 103, 161.
- (142) (G.) THOMAS, Thèse - LYON (1960).
- (143) (J.) TOMES, Coll. Czechoslov. Chem. Commun. 1937, 9, 12, 81, 150.
- (144) TSUBOI, ONISHI, MIZUSHIMA, Spectrochimica Acta 1958, 12, 253.
- (145) (S. E.) TURNER, (R. C.) ANDERSON, J. Am. Chem. Soc. 1949, 71, 912.
- (146) (J. M.) VANDENEELT, (C.) HEINRICH, (S. G.) VAN DEN BERG, Anal. Chem. 1954, 25, 726.
- (147) (V.) VANDENBOSCH, Bull. Soc. Chim. Belg. 1949, 58; 532.
- (148) (H. A. C.) VAN STRATEN, Anal. Chim. Acta 1954, 10, 243.
- (149) (L. G.) VAN UITERT, (W. C.) FERNELIUS, J. Am. Chem. Soc. 1954, 76, 375.
- (150) (L.) VAREILLE, Bull. Soc. Chim. France 1955, 870.
- (151) (L.) VAREILLE, Bull. Soc. Chim. France 1955, 872.
- (152) (N. C.) VOSBURGH, (G. R.) COOPER, J. Am. Chem. Soc. 1941, 63, 437.
- (153) (P. E.) WENGER, (D.) MONNIER, (L.) EPARS, Helv. Chim. Acta 1952, 35, 569.
- (154) (A.) WERNER, Ber. 1907, 40, 2103.
- (155) (Y.) WORMSER, Bull. Soc. Chim. France, 1954, 387.
- (156) (E. I.) YASINSKENE, YATSIMIRSKII, Izvest. Vysshikh Ucheb. Zavadenii, Khim i khim Teknol. 1958, 31.
- (157) (J. H.) YOE, (A. L.) JONES, Anal. Chem. 1944, 16, 111.
- (158) (D. M.) YOST, (W. H.) CLAUSSEN, J. Am. Chem. Soc. 1931, 53, 3349.
- (159) ZAN'KO, GELLER, NITKIN, Zavodskaya Lab. 1940, 9, 976.

TABLE DES MATIERES.

	Page :
INTRODUCTION	1
CHAPITRE I. - Généralités et méthodes utilisées	5
I. 1. - Rappels sur la formation des chélates	6
Définition de la chélation	6
Hydrolyse des ions métalliques	6
Influence de la chélation sur l'hydrolyse des ions métalliques	8
I. 2. - Principe des méthodes d'investigation pour l'étude des chélates	11
I. 2. 1. - Méthodes potentiométriques	11
I. 2. 1. 1. - Exposé sommaire de la méthode de BJERRUM	13
Expression des équations de BJERRUM pour les agents chélatants utilisés	19
Critique de la méthode de BJERRUM	26
I. 2. 1. 2. - Méthode de CHABEREK	26
I. 2. 1. 3. - Méthode de AGREN-FERRIN	28
I. 2. 2. - Méthodes spectrophotométriques	32
Principes des méthodes spectrophotométriques utilisées	33
I. 2. 3. - Méthode polarographique	38
Principe de la méthode de LINGANE	39
CHAPITRE II. - Travaux antérieurs et conditions expérimentales	43
II. 1. - Travaux antérieurs sur VO^{2+} , Ti^{3+} et Fe^{3+}	44

	Page :
III.4.1. - Conditions expérimentales	86
III.4.2. - Etude des spectres obtenus	88
III.4.3. - Conclusions	90
III.5. - Conclusions générales	91
CHAPITRE IV. - Etude des picolates métalliques	93
IV.1. - Etude potentiométrique	94
IV.1.1. - Picolate de vanadyle	94
IV.1.1.1. - Application de la méthode de BJERRUM	96
IV.1.1.2. - Application de la méthode de CHABEREK	98
IV.1.1.3. - Conclusion	109
IV.1.2. - Picolate de titane tripositif	109
IV.1.2.1. - Application de la méthode de BJERRUM	111
IV.1.2.2. - Application de la méthode de CHABEREK	117
IV.1.3. - Picolate de fer tripositif	119
IV.2. - Etude spectrophotométrique des picolates de VO^{2+} et Ti^{3+}	121
IV.2.1. - Picolate de vanadyle	121
IV.2.1.1. - Application de la méthode de JOB	123
IV.2.1.2. - Détermination de la constante	124
IV.2.2. - Picolate de Ti^{3+}	128
IV.3. - Etude polarographique du picolate de Ti^{3+}	132
IV.3.2. - Dosage polarographique de Ti^{III} et Ti^{IV}	135
CHAPITRE V. - Etude des sulfosalicylates de VO^{2+} , Ti^{3+} et Fe^{3+}	139
V.1. - Etude potentiométrique	140

	Page :
V.1:1. - Sulfosalicylate de vanadyle	140
V.1.1.1. - Application de la méthode de BJERRUM	141
V.1.1.2. - Application de la méthode de CHABEREK	145
V.1.1.3. - Conclusion	147
V.1.2. - Sulfosalicylate de fer	147
V.1.2.1. - Application de la méthode de CHABEREK	148
V.1.2.2. - Application de la méthode de BJERRUM	149
V.1.2.3. - Application de la méthode de AGREN-PERRIN	157
V.1.2.4. - Conclusion sur l'étude potentio- métrique du Sulfosalicylate de fer	163
V.1.3. - Sulfosalicylate de titane	169
V.2. - Etude spectrophotométrique des sulfosalicylates de Fe^{3+} et Ti^{3+}	177
V.2.1. - Sulfosalicylate de fer	177
V.2.2. - Sulfosalicylate de titane tripositif	179
V.2.2.1. - Application de la méthode de JOB	181
V.2.2.2. - Conclusion sur l'étude spectropho- tométrique	182
V.3. - Etude polarographique du sulfosalicylate de Ti^{3+}	183
V.3.1. - Etude de la réversibilité du système Ti^{III}/Ti^{IV} en milieu picolique	183
V.3.2. - Application de la méthode de LINGANE	185
V.3.3. - Conclusions	186
CHAPITRE VI. - Etude du complexe du Ti^{3+} avec l'aldéhyde salicylique	189
VI.1. - Détermination de la constante de dissociation de l'aldéhyde salicylique	190

	Page :
VI.2. - Etude du salicylaldéhydato - titane (III)	192
VI.2.1. - Application de la méthode de JOB	192
VI.2.2. - Détermination de la constante par la méthode de KORTÜM	193
CHAPITRE VII. - CONCLUSIONS GENERALES.	197
BIBLIOGRAPHIE	203
TABLE des MATIERES	208

DEUXIEME THESE.

Propositions données par la Faculté:

ETUDE DE L'EQUILIBRE DES FORMES
TAUTOMERES DE L'ACIDE ORTHOPHOSPHOREUX
ET DE SES ESTERS.

Vu :

Les Membres du Jury,

R. FÂRIS

J. COLONGE

J.C. MERLIN.

Vu et approuvé :

Le Doyen de la Faculté des
Sciences,

J. BRACONNIER.

Vu et accordé le permis d'imprimer :

LYON, le 17 Mai 1963.

Le Recteur,

Président du Conseil de l'Université ,

P. LOUIS.

